This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

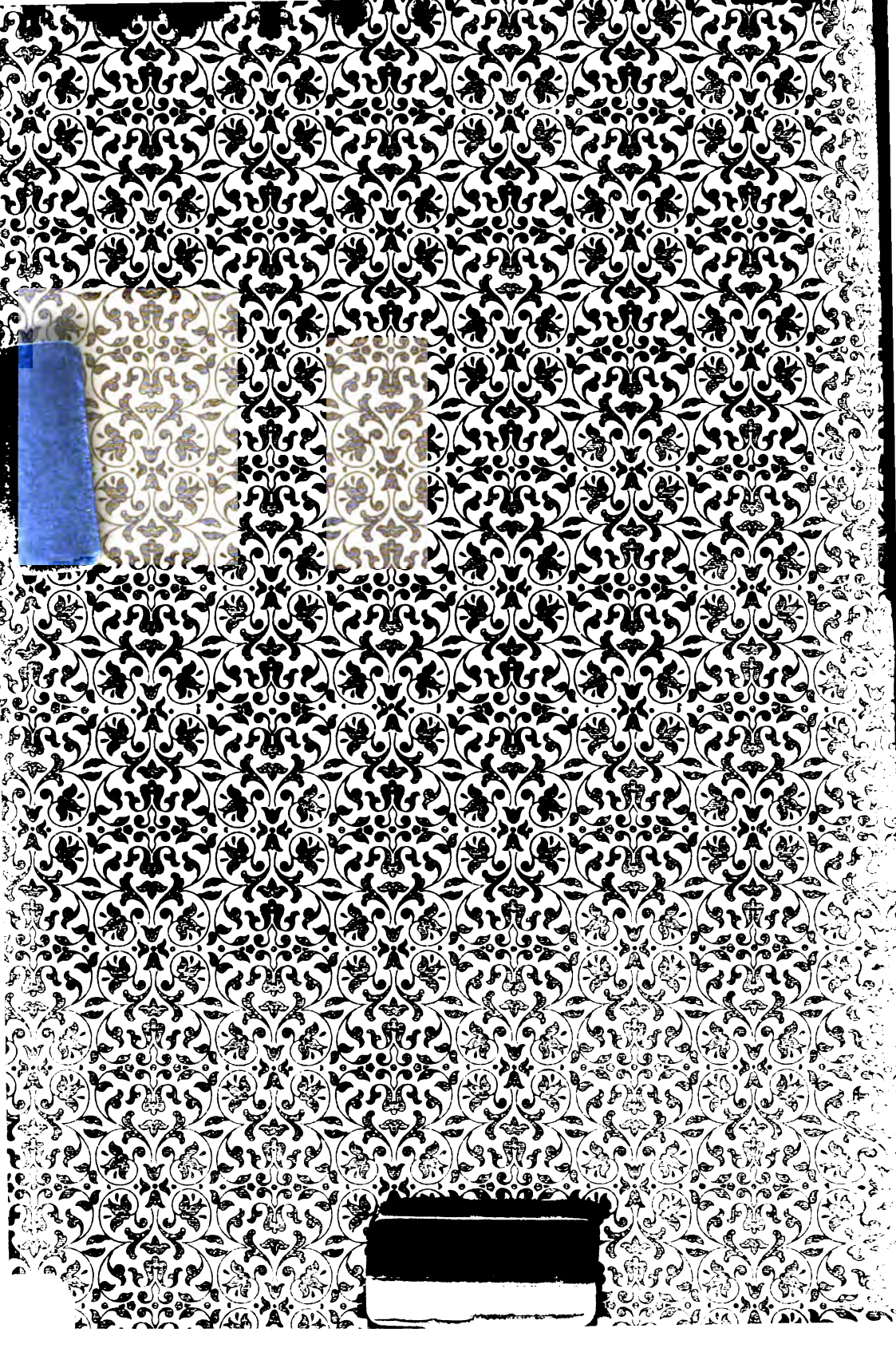
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

B 454724



Chemical Library
QD
75
.L963
1899

Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden.

92762

Mit Benutzung der früheren

von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen,

und unter Mitwirkung von

C. Adam, L. Aubry, F. Bernstein, Th. Beckert, C. Bischof, O. Böttcher, C. Councler, K. Dieterich, K. Dümmler, A. Ebertz, C. v. Eckenbrecher, F. Erismann, F. Fischer, E. Gildemeister, R. Gnehm, O. Guttmann, E. Haselhoff, R. Henriques, W. Herzberg, D. Holde, W. Jettel, H. Köhler, E. O. v. Lippmann, J. Messner, C. Moldenhauer, G. S. Neumann, J. Pässler, O. Pfeiffer, O. Pufahl, G. Pulvermacher, H. Rasch, O. Schluttig, C. Schoch, G. Schüle, L. Tietjens, K. Windisch

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Zweiter Band.

Mit 143 in den Text gedruckten Abbildungen.

Vierte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1900.

Alle Rechte, insbesondere das der
Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Eisen. Von Th. Beckert, Direktor der Kgl. Maschinenbau- und Hüttenschule, Duisburg 1

Einleitung 1

I. **Analyse der Erze (Zuschläge, Schlacken)** 2

A. Qualitative Untersuchung 2.

B. Quantitative Analyse 5. Probenahme 6.

a) Gewichtsanalyse 7. Einwägen 7. Bestimmung des Wassers bezw. Glühverlustes 7. Lösen der Erze 8. Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure 9. Eisenoxyd und Thonerde 10. [Aetherverfahren von Rothe 10.] Mangan 12. [Trennung des Mangans von Eisen und Aluminium 13. Abscheidung des Mangans a) als Superoxyd 16, b) als Schwefelmangan 18.] Chrom 19. Zink 20. Nickel und Kobalt 21. Kalk und Magnesia 22. Alkalien 22. Kupfer, Blei, Arsen, Antimon 22. Phosphorsäure 25. Schwefelsäure und Schwefel 28. Titansäure 28. Wolframsäure 29. Kohlensäure 29. Analyse der Zuschläge und Schlacken 30.

b) Maassanalyse 31. Eisen 31. (Zinnchlorürmethode 32. Chamäleonmethode 33. Kaliumbichromatmethode 36. Eisenoxyd neben Oxydul 36.) Mangan 37. Chrom 43. Schwefel in Kiesabbränden 43.

c) Trockene Proben 43. Deutsche Eisenprobe 44. Prüfung der Eisenerze auf Reducirbarkeit nach Wiborgh 48.

II. **Analyse des Eisens** 52

Quantitative Untersuchung 52. Probenahme 52. Silicium 53. Titan 55. Kohlenstoff 56. Gesammtkohlenstoff 56. a) Unmittelbare Verbrennung des Eisens auf trockenem Wege 57. Unmittelbare Verbrennung des Eisens auf nassem Wege 58. Abscheidung des Kohlenstoffs durch Weglösen des Eisens und nachfolgende Verbrennung 61. Lösen in Kupfersulfat 61, in Kupferammoniumchlorid 63. Verbrennung mit Sauerstoff 63, mit Chromsäure 64. Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure 64. Lunge's Apparat 64. Kolorimetrisches Verfahren 65. Strichprobe von Peipers 66. Abscheidung des Eisens durch Ver-

Seite

flüchtigung 66. Bestimmung einzelner Arten von Kohlenstoff: a) Graphit und Temperkohle 67. Gebundene Kohlenstoffe 68. Kolorimetrische Kohlenstoffprobe von Eggertz 68. Modifikation derselben 70. Karbidkohle 71. Mangan 71. (Permanganatverfahren 72. Kaliumchloratverfahren 73. Andere Verfahren 75. Kolorimetrisches Verfahren 76.) Nickel 77. Aluminium 79. Chrom 81. Wolfram 86. Kupfer 87. Arsen 89. Antimon 90. Zinn 90. Schwefel 92. (Fällung als Baryumsulfat 92. Verflüchtigung als Schwefelwasserstoff und Bestimmung als Schwefelsäure 93. Gewichtsanalytische Bestimmung als Schwefelmetall 96. Volumetrische Bestimmung 98. Färbungs-Verfahren nach Eggertz 99, nach Wiborgh 99. Schwefel im Lösungsrückstand nach Meinecke 101.) Phosphor 101. Sauerstoff 102. Schlacke 104.

Metalle ausser Eisen. Von Prof. Dr. O. Pufahl, Bergakademie Berlin . 104

Vorbereitung der Erzproben 104. Wasserbestimmung 105. Probenahme von Metallen und Legirungen 107. Verunreinigungen der Probespäne 111. Abwägen 112.

Silber 114

Silbererze 115.

Trockene Proben für Erze etc. 115.

I. Verbleiung. a) Ansiedeprobe 115, b) Tiegelprobe 119.

II. Kupellation. Das Abtreiben des Werkbleies 123. Kombinirte Blei- und Silberprobe 127. Balling's maassanalytische Silberprobe für Bleiglanz 128.

Proben für Legirungen 129. Trockene Proben 130. Nasse Proben für Silberlegirungen. 1. Gay-Lussac's Chlornatriummethode 133. 2. Volhard's Rhodanammonium-Methode 138. 3. Gewichtsanalytische Abscheidung des Silbers 139.

Untersuchung von Barrensilber 140.

Silber in Versilberungsflüssigkeiten 141.

Wiedergewinnung des Silbers aus Chlorsilber und Rhodansilber 142.

Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legirungen 144.

Gold 145

Erze 145. Proben für Erze. Trockene Proben 146. a) Ansiedeprobe 147, b) Tiegelprobe 148, c) Abtreiben des güldischen Bleies 150, d) Scheidung 150. Plattner's Löthrohrprobe 151. Kombinirte nasse und trockene Proben: Plattner's Chlorverfahren 152. Andere Verfahren 153. Gold in Goldbädern 154. Gold und Platin in Lösungen 155.

Goldlegirungen. Scheidung mittelst Salpetersäure. Quartation mit Silber 155. (Vorproben 156. Hauptprobe 157.) Einfluss der Platinmetalle 162. Güldisch- oder Staub-Probe 163. Quartation mit Kadmium 164. Goldbestimmung in verschiedenen Legirungen 165. Goldähnliche Legirungen 165.

Seite

Platin 166

Untersuchung von Platinsand auf trockenem Wege 167. Nasse Proben für Erze 168. Platinlegirungen 170.

Quecksilber 171

Destillationsproben 171. Eschka'sche Goldamalgamprobe 172. Elektrolytische Methoden 174. Prüfung des Quecksilbers auf Verunreinigungen 176. Quantitative Analyse des Quecksilbers 176. Reinigung des Quecksilbers 178.

Kupfer 179

Kupfererze 179.

Gewichtsanalytische Methoden 181. Auflösung der Probesubstanzen 181. 1. Schwedische Probe, modificirt von Kerl 182. 2. Elektrolytische Kupferbestimmung nach Luckow 185. Einfluss anderer Metalle 195. 3. Bestimmung des Kupfers als Sulfür 197. 4. Durch Natriumthiosulfat 198. 5. Als Rhodanür 199.

Maassanalytische Methoden. 1. Mit Zinnchlorür 201. 2. Mit Cyankalium 204. 3. Mit Rhodanammonium 206. 4. Mit Jod 207.

Kolorimetrische Proben 209.

Specielle Untersuchungsmethoden. 1. Für Kupfererze, Steine, Speisen und Schlacken [a) Kupfer 212, b) Schwefel 213].

2. Für Handelskupfer 214. a) Gesammtanalyse 215 (Jodürmethode von Jungfer 216, Rhodanürmethode von Hampe 221). b) Einzelbestimmungen: Kupfer, Sauerstoff 223, Schwefel, Phosphor 224, Arsen 225, Antimon 226, Wismuth 226 (Kolorimetrische Bestimmung 228), Zinn, Selen, Tellur 229.
3. Für Schwarzkupfer 230.
4. Für Cementkupfer 231.
5. Für Kupferaschen, Krätzen etc. 233.
6. Für Phosphor-, Silicium- und Mangankupfer 234.
7. Für Kupferlegirungen 237.
   a) Bronzen 238, Phosphorbronze 243,
   b) Messing und ähnliche Legirungen 245,
   c) Legirungen des Kupfers mit Gold und Silber 247.
8. Kupferlaugen; 9. Verkupferungsbäder 248.

Blei 248

Trockene Bleiproben für Erze etc. 249.

1. Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel oder belgische Probe 249. 2. Sonstige Proben für geschwefelte Erze 250. 3. Proben für oxydische Erze und Hüttenprodukte 251.

Nasse Bleiproben für Erze etc. 251.

1. Gewichtsanalytische Methoden. a) Bestimmung des Bleis als Sulfat 251, b) als Metall oder Legirung 254, c) elektrolytisch als Superoxyd 256.
2. Maassanalytische Methoden. a) Molybdänmethode 258, b) Ferrocyankaliummethode 258, c) Chromatmethode 259.

Seite

Analyse von Handelsblei (Weichblei oder raffinirtem Blei) 259.
Analyse von Hartblei (Antimonblei) 262.
Analyse von Werkblei 266.
Bleistein und Kupferstein 267.
Bleireiche Legirungen: Bleizinnlegirungen 268. Letternmetall, Schrot 269.
Bleikrätzen 269.

Wismuth 270
Erze und Hüttenprodukte. Methode von Fresenius 270, von Heintorf 273, von Hampe 274.
Handelswismuth 275, Wismuthlegirungen 280.

Zinn 281
Probiren des Zinnsteins 282.
Analyse von Handelszinn, Legirungen etc. 283.
1. Zinn 283. 2. Weissblech 284. 3. Zinnlegirungen (Weissmetalle etc.) 285. 4. Härtlinge 291. 5. Phosphorzinn 291. 6. Zinnkrätze und Zinnasche 292. 7. Zinndross, Zinnschlacken 293.

Arsen 293
Gewichtsanalytische Methoden 294. Maassanalytische Methoden 298.
Specielle Methoden. 1. Für Erze, Speisen, Abbrände etc. 299. 2. Arsen oder Fliegenstein 300. 3. Rohe arsenige Säure (Giftmehl) und Flugstaub 301. 4. Realgar und Auripigment (rothes und gelbes Arsenglas) 301. 5. Fuchsin etc. 301. 6. Rohe Salzsäure und Schwefelsäure 302. 7. Schrot 302.
Arsennachweis 302.

Antimon 304
Bestimmungsmethoden 304.
Trennung von Antimon, Arsen und Zinn 309.
Specielle Methoden. 1. Für Erze, Antimonium crudum und Schlacken 308. 2. Für metallisches Antimon 309. 3. Für Legirungen und Präparate 310.

Zink 310
Bestimmungsmethoden: 1. Als Schwefelzink 311. 2. Elektrolytisch 313. 3. Maassanalytisch nach Schaffner 315. 4. Mit Ferrocyankalium 315.
Specielle Methoden 1. Für Erze, Ofenbrüche etc. 315. 2. Für Rohzink, Handelszink, Zinkstaub 316. 3. Legirungen 321. 4. Krätzen und Aschen 321.

Kadmium 322
Bestimmung 323.
Erze und Hüttenprodukte 324. Metallisches Kadmium 325. Legirungen 325.

Nickel und Kobalt 326
I. Trennung des Nickels und Kobalts von anderen Metallen und gemeinsame Abscheidung als Metall 327.

Seite

II. Trennung von Nickel und Kobalt 1. durch Kaliumnitrit 331. 2. Durch Nitroso-β-Naphtol 332.

Specielle Methoden. 1. Für Erze etc. 333. 2. Handelsnickel 335. 3. Metallisches Kobalt 338. 4. Nickellegirungen 339. 5. Eisennickel 341. 6. Vernickeltes Eisen 341. 7. Galvanische Bäder 341.

Mangan 342

Chrom 342

Wolfram 344

Uran 345

Molybdän 348

Aluminium 349

Technische Analyse: I. Gewöhnliche Untersuchung 349. II. Genauere Untersuchung 351. III. Aluminiumlegirungen 354.

Thorium 357

Thorit 357. Monazitsand 359. Thoriumnitrat 359.

Metallsalze 359

Eisensalze 359

Eisenvitriol 359. Andere Eisensalze 360.

Aluminiumsalze 363

Mangansalze 363

Kalium- und Natriumpermanganat 363.

Chromsalze 364

Kaliumchromat 364. Natriumchromat 365. Kaliumbichromat 365. Natriumbichromat 366. Chromfluorid etc. 366. Chromalaun 366.

Zinksalze 367

Zinkvitriol 367. Chlorzink 368. Acetat 369.

Kupfersalze 369

Kupfervitriol 369. Chlorid 370. Nitrat, Acetat 371.

Bleisalze 371

Bleizucker 371. Nitrat 372. Sulfat 373.

Zinnsalze 373

Zinnchlorür 373. Zinnchlorid 374. Pinksalz 375. Natriumstannat 375.

Silber- und Goldsalze 376

Künstliche Düngemittel. Von Dr. O. Böttcher, Möckern 378

A. Allgemeine Untersuchungsmethoden 378

1. Die Stickstoffbestimmung. A. Gesammtstickstoff nach der Kjeldahl'schen Methode 378. a) in salpetersäurefreien Substanzen 379, b) in salpetersäurehaltigen Substanzen 382. B. Ammoniakstickstoff 384. C. Salpeterstickstoff: a) nach Schlösing-Grandeau-Wagner 385, nach Ulsch 387, nach König 388. Zink-Eisenmethode 388, durch Nitrometer 390.

2. Phosphorsäure-Bestimmung 390. a) Maassanalytische Bestimmung der unlöslichen bezw. Gesammtphosphorsäure 391, b) der wasserlöslichen Phosphorsäure 392, c) gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen bezw. Gesammt-Phosphorsäure 393,

Seite

d) citratlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten 399 (nach Petermann 400, nach Wagner 401), e) citratlösliche Phosphorsäure im Thomasmehl 403, f) citronensäurelösliche Phosphorsäure im Thomasmehl 409.

3. Kali-Bestimmung 410. a) Ausführliche Methode 410, b) abgekürzte Methode 411, c) Methode von Vogel und Häffke 412.
4. Eisenoxyd und Thonerde 413.
5. Fluor 416.

B. Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel 418

1. Vorbereitung der Proben und allgemeine Bestimmungen 418.
2. Feuchtigkeit 418.
3. Untersuchung der Rohphosphate: a) Mineralphosphate 419. b) Guanophosphate 421, c) Knochenphosphate 421, d) präcipitirte Phosphate 422.
4. Untersuchung der Superphosphate 422.
5. Untersuchung der Thomasmehle 424.
6. Peruguano, Chinchasguano etc.: a) Roher Peruguano 427, b) aufgeschlossener Peruguano 429.
7. Fischguano, Fleischmehl, Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl, Poudrette, Wollstaub etc. 430.
8. Knochenmehle: a) rohes und gedämpftes 430, b) aufgeschlossenes 432.
9. Superphosphatgyps 432.
10. Gyps 433.
11. Salpeter: a) Chilisalpeter 434, b) Kalisalpeter 436.
12. Schwefelsaures Ammoniak 437.
13. Kalisalze 437.
14. Düngergemische 438.

Futterstoffe. Von Dr. Barnstein, Möckern 440

I. Untersuchung der Kraftfuttermittel 440.
Probenahme, Wasser 440. Fett, Frischezustand 441. Eiweiss 442. Rohfaser 445. Asche 448. Extraktstoffe, Zucker, Stärke, Dextrin 451. Pentosane 452. Senföl 453.
II. Grünfutter, Heu, Stroh 454.
III. Rüben, Kartoffeln 455.
IV. Sauerfutter, Schlempen, Treber 455.
V. Melassefutter 455.

Explosivstoffe. Von Oscar Guttmann, London 459

Rohstoffe 459

I. Kalisalpeter: a) Rohsalpeter 459, b) Raffinirter Salpeter 461.
II. Natronsalpeter 463.
III. Ammoniaksalpeter 464.
IV. Barytsalpeter 464.

Seite

V. Schwefel 465.
VI. Holzkohle 465.
VII. Holzmehl 465.
VIII. Salpetersäure 466.
IX. Schwefelsäure 467.
X. Baumwolle 468.
XI. Glycerin 468.
XII. Benzol 469.
XIII. Toluol 470.
VIX. Naphtalin 470.
XV. Phenol (Karbolsäure) 470.
XVI. Kieselguhr 471.
XVII. Vaselin 471.
XVIII. Aceton 472.
XIX. Aethyläther und Essigäther 474.
XX. Alkohol 474.

Fertige Explosivstoffe. I. Schwarzpulver 475.
II. Nitrocellulose 476. a) qualitativ 476, b) quantitativ 477 (Stickstoffbestimmung 478. Nicht nitrirte Cellulose 481).
III. Nitroglycerin und Dynamit 483. Sprenggelatine und Gelatinedynamit 487.
IV. Pikrinsäure und Pikrate 489.
V. Rauchlose Pulver 490.
VI. Knallquecksilber und Zündsätze 491.
VII. Stabilitäts- und Wärmeproben 492. 1. Allgemeine Instruktionen 492. 2. Prüfung von Dynamit, Sprenggelatine etc. 494. 3. Schiessbaumwolle, Schultze-Pulver etc. 496. 4. Cordit 498. 5. Guttmann's Indikator 498.

Zündwaaren. Von Wladimir Jettel, Partenkirchen 500
Fabrikation 500. 1. Phosphor 502. 2. Sauerstoff abgebende und Füllstoffe 504. Bleisuperoxyd 504. Verschiedene Körper 506. 3. Schwefel und Fettstoffe 508. 4. Bindemittel: 1. Leim 509. 2. Stärke, Kleister 519. 3. Dextrin 520. Gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin 524. Nachweisung von Ersatzgummis 527.

Gasfabrikation. Ammoniak. Von Dr. Otto Pfeiffer, Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke, Magdeburg 529
Allgemeines über Untersuchungen in Gasanstalten 529

I. Ofenbetrieb 532
1. Fester Brennstoff 532. 2. Generatorgase 532. 3. Verbrennung im Retortenofen 533. Bestimmung der neutralen Zone 535. 4. Temperaturmessung 536. 5. Zugmessung 537. 6. Brennmaterialverbrauch 538. 7. Nutzeffekt 539.

Seite

II. Gaskohle 539

1. Chemische Bewerthung 539. 2. Direkte Bewerthung durch Destillation 541.

III. Gasuntersuchungen 543

A. Allgemeines über volumetrische Gasanalyse 543.

B. Bestimmung der Gase durch Absorption 544. Pipette von Pfeiffer 544, a) Kohlensäure 545, b) Schwere Kohlenwasserstoffe 545, c) Kohlenoxyd 546, d) Sauerstoff 547, e) Wasserstoff 548.

C. Bestimmung der Gase durch Verbrennung 549.

1. Volumveränderungen, Verbrennungskohlensäure 549. 2. Methoden der Verbrennung: a) Explosion 553, b) Verbrennung mittelst Palladium 555, c) mittelst Platin 556, d) mit Kupferoxyd 558.

D. Gang der Untersuchung nach verschiedenen Methoden 559. Exakte u. technische Gasanalyse 559. Korrektion für Barometer und Thermometer 560. Gang der Untersuchung mit der Buntebürette 561. Neuere Abänderung der Bürette 561. Entnahme der Gasprobe 563. Bestimmung von Kohlensäure 565. Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd 566. Wasserstoff 567. Methan 569. Berechnung 570. Methode von Pfeiffer 571, von Jaeger 577, von Drehschmidt 579.

E. Specielle Bestimmungsmethoden für einzelne Bestandtheile im Strassengas und Rohgas 583. a) Benzoldampf. 1. Absorption mit Alkohol 584. 2. Trennung von Aethylen durch Addition von Wasserstoff 585. 3. Berechnung mit Hilfe des spec. Gewichtes 386. 4. Ermittelung mit Hilfe der Leuchtkraft 588. 5. Bestimmung durch Ausfrieren 589. 6. Absorption mit Paraffinöl 591. 7. Absorption als Dinitrobenzol 592. 8. Vereinfachte Methode damit (nach Pfeiffer) 595, b) Sauerstoff 598. 1. Kolorimetrische Bestimmung nach Pfeiffer 599. 2. Jodometrische Bestimmung 602. c) Kohlensäure. 1. Titrimetrische Bestimmung im Strassengas 604. 2. Volumetrische Bestimmung nach Rüdorff 607. d) Schwefelwasserstoff 609. 1. Gewichtsanalytisch nach Fresenius 610. 2. Als Schwefelsilber 610. 3. Titrimetrisch 612. e) Organische Schwefelverbindungen 613. Schwefelkohlenstoff 614. Kohlenoxysulfid 614. f) Gesammtschwefel im Strassengas 615. Apparat von Drehschmidt 616. g) Ammoniak 619. h) Cyan 627. i) Theerdampf 631.

F. Lichtmessung 634. Lichteinheit 635. Photometer 637, von Bunsen 638, von Lummer & Brodhun 639, von Weber 642.

G. Heizwerth des Gases 643. a) Berechnung aus der Analyse 643, b) direkte Bestimmung nach Junckers 645.

H. Specifisches Gewicht des Gases 648. a) Berechnung aus der Analyse 649, b) Bestimmung durch den Apparat von Schilling 650. Lux'sche Gaswage 652. Apparat von Krell 656.

Seite

IV. Gasreinigungsmasse 558

a) Frische Masse 658. Feuchtigkeit, Eisen 658, Schwefelwasserstoffabsorption 659.

b) Gebrauchte Masse 662. Probenahme 662. Feuchtigkeit 663. Schwefel 663. Cyan 666. Ammoniak, Rhodan 671.

V. Gaswasser 671

a) Specifisches Gewicht, Grädigkeit 672, b) Schwach gebundenes und freies Ammoniak 673, c) Gesammt-Ammoniak 674, d) Vollständige Analyse 677.

VI. Salmiakgeist, flüssiges Ammoniak 681

A. Auf die Fabrikation Bezügliches

a) Wirkungswerth des Kalkes 681, b) Bemessung des Kalkes bei Gaswasserdestillation 682.

B. Reiner Salmiakgeist 686. Spec. Gewichte von Ammoniaklösungen 686. Verunreinigungen 687.

C. Flüssiges (komprimirtes) Ammoniak 687.

VII. Ammoniaksalze 690

Allgemeines 690. a) Ammoniumsulfat 691, b) Chlorammonium 693, c) Ammoniumkarbonat 694, d) Ammoniumnitrat 695, e) Rhodanammonium 696.

Calciumkarbid und Acetylen. Von Prof. Dr. G. Lunge, Zürich 698

Calciumkarbid 696. Probenahme 699. Gasausbeute 700. Verunreinigungen 704.

Acetylen 705. Bestimmung des Phosphorwasserstoffs 705, des Schwefels 707.

Die Industrie des Steinkohlentheers. Von Dr. H. Köhler, Worms . . 709

Arten des Theers 709.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Steinkohlentheers 709.

A. Untersuchung des Steinkohlentheers 712. Bestimmung des spec. Gewichts 712, des freien Kohlenstoffs 714, Destillationsprobe 715.

B. Betriebskontrole. a) Chemische Reinigung 717, b) Bestimmung der Endprodukte 718, der Pyridinbasen 721. Rohphenol 722. Rohnaphtalin 723. Pech 724. Präparirter Theer (Dachlack etc.) 725.

C. Endprodukte. 1. Benzole 726 (englische Probe 726. Andere Proben 727. Reinigungsverlust 728. Nitrirbarkeit 729. Schwefelkohlenstoff 730. Thiophene 731. Benzolkohlenwasserstoffe 733. Colonne von Claudon & Morin 734. Trennung der Xylole 736. Auffindung von Petroleum etc. 737). 2. Naphtalin 738. 3. Anthracen 739. Probenahme 740. Luck'sche Probe 740. Anderweitige Proben 743. Methylanthracen 743. 4. Karbolsäure und Karbolsäurepräparate 745. a) Phenol 745. Auffindung 745. Bestimmung 746. Methode von Koppeschaar 748, von Messin-

Seite

ger u. Vortmann 749, von Bader 750, b) Kresole 750, c) Karbolsäurepräparate 752, a) rohe Karbolsäure 752, b) Karbolsäure- und Theerseifenlösungen (Sapokarbol, Lysol, Kreolin, Karbolseife etc.) 755. Desinfektionspulver 757. 5. Pyridinbasen 758. 6. Kreosotöl 759. 7. Karbolineum 760. 8. Präparirter Theer (Eisenlack, Dachlack) 761. 9. Pech 763.

Unorganische Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Gnehm, Zürich 765

I. Blaue Farben. 1. Cyaneisenfarben, a) Pariserblau 765, b) Berlinerblau 767, c) Turnbullblau 767. 2. Kupferfarben 768. Bergblau. Bremerblau 768. 3. Kobaltfarben 769. Kobaltultramarin; Smalte 769.

II. Gelbe Farben. 1. Chromfarben 770. a) Chromsaures Kali 771. b) Chromgelb 771, c) Chromorange und Roth 775. 2. Kasseler Gelb 775.

III. Grüne Farben. 1. Kupferfarben, a) Schweinfurter Grün 775, Casselmann's, Braunschweiger, Scheele's Grün 777. 2. Kobaltgrün 777. 3. Chromfarben, a) Mischung von Chromgelb mit blauen Farben 777, b) Guignet's Grün 777, c) Chromhydrat; Wasserfreies Chromoxyd 778.

IV. Rothe Farben. 1. Eisenfarben, a) Caput mortuum 778, b) Eisenmennige 778. 2. Mennige 779. 3. Zinnober 782. 4. Antimonzinnober 783.

V. Braune Farben. Umbra, Kasseler Braun 784

VI. Schwarze Farben. Graphit 784

VII. Weisse Farben. 1. Bleiweiss 785. 2. Zinkweiss 789. 3. Blanc fixe 790.

Bronzefarben 790

Ultramarin 791. I. Prüfung der Rohmaterialien. 1. Thon 792. 2. Kieselsäure 793. 3. Schwefel 794. 4. Soda 794. 5. Glaubersalz 795.

II. Kontrole des Betriebs 797.

III. Prüfung des fertigen Ultramarins, a) auf Farbekraft 799, b) auf Feinheit 800, c) auf freien Schwefel 800, d) auf Alaunfestigkeit 801, e) für Kattundruck 801, f) für Lackirzwecke 801.

IV. Die Ultramarinanalyse 802.

Eisen.

Von

Th. Beckert,

Hüttening enieur und Direktor der Königlichen Maschinenbau- und Hüttenschule in Duisburg.

Wenn wir von dem rein mechanischen Theil, welcher sich nur mit der Umformung der durch die metallurgischen Processe dargestellten Eisenarten beschäftigt, absehen, so zerfällt der Eisenhüttenbetrieb in zwei Hauptzweige, in die Darstellung des Roheisens (Hochofenprocess) und in die Umwandlung desselben in schmiedbares Eisen (Frischprocess).

Die Rohstoffe für den ersten Process sind Eisen- und Manganerze, Zuschläge und Brennstoffe, seine Erzeugnisse Roheisen, Schlacken und Gichtgase, nebensächlich auch Gichtstaub, Gichtschwämme, Sauen u. s. w. Zu den Frischprocessen wird als Rohmaterial fast ausschliesslich Roheisen verwendet, dem in einzelnen Fällen noch Zuschläge hinzutreten. Die Erzeugnisse sind schmiedbares Eisen der mannigfaltigsten Art und Schlacken.

Zu den Erzen rechnen wir ausser den in der Natur vorkommenden eisen- bzw. manganreichen Mineralien, den Eisensteinen und Manganerzen, auch mancherlei Erzeugnisse anderer Processe, als Frischschlacken, Walzsinter, Rückstände von der Schwefelsäuredarstellung und der Kupfergewinnung (Kiesabbrände, Auslaugungsrückstände). Die Zuschläge sind fast ausschliesslich Karbonate der alkalischen Erden. An den Brennstoffen interessirt uns neben ihrer Wärmeleistung hauptsächlich die Zusammensetzung der Asche. Die Schlacken sind stets Silikate, z. Th. gemischt mit viel Phosphaten und Eisenoxyduloxyd.

Die Erze, Zuschläge, Brennstoffaschen und Schlacken haben hinsichtlich der analytischen Behandlung so viel Uebereinstimmendes, dass wir dieselben gemeinschaftlich besprechen können. Da ferner auch in den Eisensorten überall dieselben Bestandtheile auftreten (einzelne seltene ausgenommen) und zu bestimmen sind, so zerfällt unser Gegenstand naturgemäss in die zwei Abschnitte: Analyse der Erze und Analyse des Eisens.

I. Analyse der Erze (Zuschläge, Schlacken).

A. Qualitative Untersuchung.

Die in der Natur vorkommenden Eisenerze sind entweder Oxyd bzw. Oxyduloxyd (Rotheisenstein, Magneteisenerz), Oxydhydrat (Braun-eisenstein) oder Eisenkarbonat (Spath- und Thoneisenstein); seltener sind die natürlichen Silikate (Chamosit, Knebelit) und der Chromeisen-stein. Die als Erze verwertheten Rückstände anderer Processe sind entweder Oxyd (Kiesabbrände) oder Silikate mit grossen Mengen Oxy-duloxyd (Frischschlacken) oder letzteres allein (Walzsinter, Hammer-schlag).

In allen diesen Stoffen bildet das Eisen den Hauptbestandtheil; nach ihm wird man also nicht suchen, sondern höchstens nach dem Vorhandensein der einen oder der anderen Oxydationsstufe. Da die natürlichen Erze überdies nie vollkommen rein sind, sondern immer fremde Stoffe enthalten oder auch mit anderen Mineralien durchsetzt sind, so finden wir in ihnen fast jederzeit Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Baryt, Magnesia, selten Alkalien, deren Nachweis, weil jedem Chemiker bekannt, hier übergangen werden kann. Ebenso verhält es sich mit Wasser und organischer Substanz, welch letztere in Rasenerzen und Kohleneisensteinen stets enthalten ist.

Der Werth der Eisenerze hängt ausser von ihrem Eisengehalt wesentlich auch von der An- und Abwesenheit gewisser Stoffe ab. Während Mangan einerseits den Werth des Erzes häufig erhöhen wird, drücken die Verunreinigungen, bestehend in Phosphorsäure und Schwe-felsäure, Schwefel, Kupfer, Blei, Zink, Antimon, Arsen und Titan, den-selben oft sehr bedeutend herab. Diese Stoffe sind es deshalb gewöhn-lich in erster Linie, auf welche eine qualitative Prüfung nothwendig wird. Zuweilen wird man Veranlassung haben, auch nach den mehr gleichgültigen oder sehr selten auftretenden Stoffen Kobalt, Nickel und Chrom zu suchen.

Der Nachweis von **Wasser**, welches nicht nur als Feuchtigkeit, sondern oft als Bestandtheil der Mineralverbindung vorhanden ist, kann ebenso wie der von organischer Substanz und Kohlensäure zu-weilen zur Charakterisirung des Erzes dienen.

Mangan. Durch Schmelzen einer geringen Menge Erzpulver mit der sechsfachen Menge Soda und einer Kleinigkeit Salpeter auf dem Platinblech erhält man bei Gegenwart des gesuchten Metalles eine mehr oder weniger stark grün gefärbte Schmelze. Die Reaktion ist ausser-ordentlich empfindlich.

Phosphorsäure. Man stellt eine salpetersaure oder eine von überschüssiger Säure freie und mit Ammoniumnitrat versetzte salzsaure Lösung des Erzes her, erwärmt diese und ein gleiches Volumen Molybdänlösung[1]) auf 40—50°, tropft erstere allmählich in die letztere ein und schüttelt dann 5—10 Minuten tüchtig durcheinander, wodurch sich der bekannte gelbe Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon ausscheidet; ist der Gehalt an Phosphorsäure sehr gering, so erfolgt seine Ausscheidung oft erst nach stundenlangem Stehen bei 40 — 50° (aber nicht darüber, weil man sonst durch niederfallende Molybdänsäure getäuscht werden kann). Falls zu vermuthen ist, dass das zu untersuchende Erz sehr wenig Phosphorsäure enthält, wie z. B. die zur Bessemereisenerzeugung geeigneten Rotheisensteine, die Eisenspathe, viele Magneteisenerze, so ist es rathsam, mehrere Gramm zu verwenden und die Lösung möglichst einzuengen.

Schwefelsäure wird durch die bekannte Heparreaktion nachgewiesen.

Schwefel. Ist das Vorhandensein von Sulfid nachzuweisen, so bedient man sich entweder der Eggertz'schen Schwefelbestimmung (s. u.) oder man behandelt die mit Soda und Borax gemengte Erzprobe mit dem Löthrohr auf Kohle reducirend, worauf die Heparreaktion ebenfalls eintritt.

Kupfer. Man löst eine Probe des Eisenerzes in rauchender Salzsäure, engt durch Eindampfen ein und taucht einen dicken Platindraht in die Lösung, welcher bei Gegenwart von Kupfer die Flamme grün färbt. Ist der Kupfergehalt sehr gering, so empfiehlt es sich, das Kupfer bei 70° aus der sauren Eisenlösung mit Schwefelwasserstoff auszufällen und den Niederschlag vor dem Löthrohr in der Boraxperle zu prüfen.

Blei. Die salzsaure Lösung des Erzes wird nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einer Porzellanschale stark eingedampft und dann mit einem Drittel ihres Volumens Alkohol gemischt. Bringt man sie dann in ein kleines Becherglas, so ist eine etwa erfolgte Ausscheidung von schwefelsaurem Blei leicht zu erkennen. Um jeder Verwechslung mit schwefelsaurem Baryt vorzubeugen, prüft man den Niederschlag zweckmässig mit Schwefelammonium.

Zink. Zinkhaltige Erze geben vor dem Löthrohr mit Soda reducirend behandelt einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlag, der mit Kobaltsolution eine schöne gelblichgrüne, nach völligem Erkalten am deutlichsten auftretende Farbe annimmt. Ist der Zinkgehalt sehr gering, so wendet man am besten die unter B angegebene Methode an.

---

[1]) Bereitung derselben s. unter „Handelsdünger".

Antimon. Man löst eine Probe des feingepulverten Erzes in Königswasser, dampft wiederholt mit Salzsäure zur Trockne, löst, nachdem alle Salpetersäure verjagt ist, den Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und bringt die aus einigen Tropfen bestehende Lösung mit einem Stückchen Zink auf den Deckel eines Platintiegels. Selbst die geringsten Spuren Antimon ergeben einen braunen Fleck.

Etwas grössere Mengen erkennt man an dem weissen, beim Daraufblasen verschwindenden Beschlag, welcher sich ergiebt, wenn eine Erzprobe mit Soda auf Kohle reducirend geschmolzen wird.

Arsen giebt bei derselben Behandlung mit dem Löthrohr ebenfalls einen weissen Beschlag, der sich aber in weit grösserer Entfernung von der Probe ablagert und weit flüchtiger ist als der Antimonbeschlag. Gleichzeitig entwickelt sich ein starker, knoblauchartiger Geruch nach Arsensuboxyd. Sehr geringe Mengen Arsen werden, besonders wenn es als Arsenat vorhanden ist, am besten sofort quantitativ bestimmt (s. u.).

Kobalt und Nickel. Man fällt die salzsaure Lösung des Erzes mit Ammoniak und Schwefelammonium, zieht den erhaltenen Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure aus und prüft den etwa verbleibenden schwarzen Rückstand in der Oxydationsflamme mit Borax (blaue Perle mit Kobalt, hyacinthfarbige, in der Kälte blassgelbe Perle mit Nickel).

Chrom. Sehr geringe Spuren erkennt man am sichersten durch die blaue Färbung der ätherischen Lösung von Ueberchromsäure, welche bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure in saurer Lösung gebildet wird. Grössere Mengen ergeben sowohl mit Borax als mit Phosphorsalz grüne, in der Kälte dunkler als in der Hitze gefärbte Perlen. Man schmilzt das feingepulverte Erz mit einer Mischung von 6 Th. Soda und 1 Th. chlorsaurem Kali, zieht die Schmelze mit Wasser aus und säuert die Lösung mit Schwefelsäure an. Einige Kubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd werden im Reagensglase mit Aether übergossen und die saure Lösung der Schmelze in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzugefügt. Die Aetherschicht färbt sich, falls die geringste Menge Chrom vorhanden ist, deutlich blau. Diese Prüfung setzt die Abwesenheit von Vanadiumverbindungen voraus, da Vanadinsäure, mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Aether geschüttelt, eine rothe Färbung giebt.

Man kann auch die oben erhaltene wässerige Lösung der Schmelze mit Essigsäure ansäuern und mit Bleiacetat versetzen (citronengelber Niederschlag).

Titansäure. Man schmilzt eine nicht zu kleine Probe des Erzes mit der 15 fachen Menge Kaliumbisulfat, löst die erkaltete Schmelze in kaltem Wasser, fitrirt von der Kieselsäure ab und bringt die Lösung sammt einigen Stückchen Zink in ein grosses Reagensglas. Bei Gegen-

wart von Titansäure stellt sich nach einiger Zeit eine violette Färbung der Flüssigkeit ein. Oder man prüft eine Probe des feingepulverten Erzes mit Phosphorsalz in der Reduktionsflamme durch anhaltendes Blasen mit dem Löthrohr. Bei Gegenwart von Titansäure entsteht eine gelbe, in der Kälte violette Perle. Ist diese Prüfung wegen Vorhandenseins anderer Metalle, wie Kobalt u. dgl., in der ursprünglichen Substanz nicht ausführbar, so scheidet man zuerst die Titansäure ab. Man benutzt hierzu einen anderen Theil der Lösung der mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltenen Schmelze. Man reducirt das Eisenoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und kocht die Lösung andauernd im Kohlensäurestrom. Der etwaige gefällte Niederschlag wird filtrirt und mit Phosphorsalz in der Reduktionsflamme vor dem Löthrohr geprüft. Die Phosphorsalzperle ist bei Gegenwart von Titansäure heiss gelb, kalt violett. Die Färbung verschwindet in der Oxydationsflamme. Da eisenhaltige Titansäure in der Reduktionsflamme eine braunrothe Perle giebt, so prüft man auf dieses charakteristische Verhalten durch Zusatz von Eisenvitriol.

Vanadium. Die in Eisenerzen auftretenden Mengen sind so klein, dass eine Prüfung mit dem Löthrohr ergebnisslos ist. Man schliesst deshalb 1—2 g Erz durch Schmelzen mit Alkalikarbonat und Salpeter auf, zieht die Schmelze mit heissem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure ziemlich stark an und versetzt es mit wenig Wasserstoffsuperoxyd. Je nach der Menge des Vanadiums erhält man eine gelbrothe bis tiefrothe Färbung.

B. Quantitative Analyse.

Vollständige, auf alle Bestandtheile sich erstreckende quantitative Analysen der Eisensteine, Zuschläge und Schlacken gehören nicht zu den am häufigsten vorkommenden Arbeiten des Eisenhüttenchemikers. Sie werden in der Regel nur in grösseren Zeitabständen von Durchschnittsproben der einzelnen Erzsorten ausgeführt als Grundlage für die Möllerberechnung, ferner wenn aus der Zusammensetzung der Schlacke die Richtigkeit jener geprüft werden soll oder behufs Abschlusses von Erzankäufen. In den weitaus meisten Fällen, z. B. behufs laufender Kontrole des Werthes angelieferter Erze, begnügt man sich mit der Feststellung des Gehaltes an werthvollen oder schädlichen Bestandtheilen, als Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel, Kupfer, Zink, Kieselsäure; neben der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes genügt sehr häufig schon diejenige der ersten beiden Metalle, die man dann möglichst auf maassanalytischem Wege ausführt. Obwohl nun die Titrirmethoden als die

am meisten angewendeten an der Spitze unserer Darstellung zu stehen hätten, so möge doch die Gewichtsanalyse vorausgeschicht werden, weil in manchen Fällen der Titration ebensolche Trennungen vorauszugehen haben, wie es in jener der Fall ist.

Probenahme. (Vgl. auch Bd. I S. 8ff.). Beide Arten der Analyse können nur dann zu wirklich brauchbaren, Täuschungen ausschliessenden und niemand benachtheiligenden Ergebnissen führen, wenn die dem Chemiker übergebene Probe auch wirklich dem Durchschnitte des Haufwerkes entspricht, welchem sie entnommen wurde. Das zu erreichen, ist oft sehr schwierig und erfordert umfängliche Vorarbeiten. Je feinstückiger und gleichartiger die zu probirenden Erze sind, desto leichter ist die Aufgabe; es genügt dann, z. B. von jedem einlaufenden Eisenbahnwagen eine immer gleiche, vielleicht ein paar Kilogramm betragende Menge Erz zu entnehmen, in einem grossen Kasten aufzusammeln und nach einer gewissen Zeit (wöchentlich) oder nach der Anfuhr einer im Voraus vereinbarten Anzahl Wagen eine Durchschnittsprobe zuziehen. Hat man es mit grobstückigem Material zu thun (Zuschläge, spanische Rotheisensteine, schwedische Magnetite), so ist es ungleich schwieriger, einen richtigen Durchschnitt zu erhalten, da die Stücke oft von einander sehr verschieden sind und es nicht wohl möglich ist, die Stücke verschiedener Zusammensetzung in dem richtigen Mengenverhältnisse zu entnehmen; es ist dann am zweckmässigsten, mit dem Verkäufer Vereinbarung dahin zu treffen, dass irgend eine im Voraus zu bestimmende, unterwegs befindliche Wagenladung als Durchschnitt der ganzen Sendung (Schiffsladung) betrachtet werden soll. Diese Wagenladung wird dann gesondert entladen und auf einem Steinbrecher (zweckmässiger, aber auf Eisenhütten selten vorhanden, sind hierfür Walzwerke) möglichst weit zerkleinert; aus ihr entnimmt man dann die Durchschnittsprobe.

Zu diesem Zwecke breitet man das im Kasten aufgesammelte oder unter dem Steinbrecher befindliche Material auf einem mit Platten belegten Platz zu einer kreisförmig begrenzten Schicht aus und mischt es über den Kegel, d. h. man wirft mit der Schaufel, vom Rande aus beginnend, das Material in der Mitte auf einen Haufen, an dessen Böschung jede weitere darauf geworfene Menge herabrollt und so sich nach allen Seiten gleichmässig vertheilt. Bildet das Erz einen Kegel, so zieht man es wieder auseinander und verfährt in derselben Weise. Nach dreimaligem Mischen wird die ausgebreitete Erzschicht durch zwei Durchmesser des Kreises geviertheilt, und von diesen Theilen nimmt man zwei gegenüberliegende oder auch blos einen, um damit in derselben Weise zu verfahren, bis die entnommene Probe etwa 1—2 kg beträgt. Diese zerkleinert man im Laboratorium in einem eisernen Mörser bis auf etwa Hirsekorngrösse und behandelt sie in der beschrie-

benen Weise weiter, bis endlich eine entsprechend grosse, dem Analytiker zu übergebende Probe übrig bleibt.

Eine gleiche Menge Probematerial erhält der Verkäufer und eine dritte wird für allenfalls nöthig werdende Schiedsproben versiegelt.

Das grösste Korn derselben soll bei Proben von weniger als

100	g	nicht	mehr	als	0,5	mm
100—500	-	-	-	-	1	-
500—1000	-	-	-	-	2	-
1000—2000	-	-	-	-	3	-

Durchmesser haben.

Diese Proben sind vor dem Einwägen noch so weit zu zerreiben, dass sie durch ein Sieb mit etwa $^1/_2$ mm weiten Maschen gehen. Für gewisse Bestimmungen ist es zweckmässig, grössere Proben zurückzubehalten.

Von Rasenerzen und kalkigen Eisensteinen sind die Proben wegen der ungleichen Vertheilung des Kalkes noch im Achatmörser feinzureiben.

Die mechanischen Probenehmer von Bridgman (D. R. P. 64 329), Clarkson (D. R. P. 76 227) und Geissler (D. R. P. 100 516) haben bislang keinen Eingang in die Praxis gefunden.

a) Gewichtsanalyse.

Einwägen. Beim Einwägen nicht ganz gleichmässigen Probematerials vollzieht sich durch das Klopfen mit dem Finger an den Löffel eine Art Aufbereitung infolge Trennung der spec. schwereren von den leichteren Körpern. Hofmann[1]) macht darauf aufmerksam, dass dies die Ursache mancher Analysendifferenzen sei. Dieser Fall liegt bei nicht staubfein geriebenen Eisenerzproben vor, weshalb das Einwägen eines bestimmten Gewichtes zu verwerfen und die volumetrische Theilung der Lösung einer beliebig gegriffenen Einwage vorzuziehen ist.

Bestimmung des Wassers bzw. **Glühverlustes.** In der Regel handelt es sich nur um die Bestimmung der Feuchtigkeit, die man mit möglichst grossen, ganz frischen Proben in einem Trockenschrank für Rotheisenstein bei 110°, für manganreiche Brauneisensteine bei 100° und für torfhaltige mulmige Rasenerze bei 90° vornimmt. Soll ausnahmsweise der Gehalt an Konstitutionswasser in Brauneisensteinen bestimmt werden, dann erfolgt diese, falls die Erze frei sind von Karbonaten und Eisenoxydul, durch allmählich gesteigertes Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht. Findet jedoch infolge Anwesenheit der genannten Verbindungen eine Abgabe von Kohlensäure oder Aufnahme von Sauerstoff statt, so kann das Wasser nur durch Auffangen im Chlor-

[1]) Z. f. angew. Ch. 1891, 440.

calciumrohr oder in einem ähnlichen Apparat bestimmt werden. Man bringt dann 1 g des feingepulverten Erzes in ein Schiffchen, schiebt es in ein Stück Verbrennungsrohr (hierbei ist darauf zu achten, dass die Luft mit demselben Mittel getrocknet ist, mit dem man das Wasser absorbirt, dass also vorn und hinten das Trocknen mit Chlorcalcium, mit Schwefelsäure oder mit glasiger Phosphorsäure erfolgt), erhitzt dieses und leitet einen Strom getrockneter Luft über das Erz.

Bei Anwesenheit von organischen Stoffen, wie sie sich z. B. in Rasenerzen stets finden, ist eine genaue Wasserbestimmung überhaupt nicht möglich. Viel häufiger wird die Bestimmung des Glühverlustes, also der Summe von Wasser, Kohlensäure und etwa vorhandener organischer Substanz verlangt, weil man aus diesem und dem Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydulgehalt auf die Menge der schlackenbildenden Bestandtheile des Erzes schliessen kann.

Lösen der Erze. Das beste Lösungsmittel ist rauchende Salzsäure, welche man bei 50°, gegen Ende nahezu bei Siedehitze in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln auf das sehr fein gepulverte Erz einwirken lässt. Das Erwärmen erfolgt zweckmässig auf einem Sandbad oder auf der erhitzten Eisenplatte. Die für die Gewichtsanalyse und manche Titrirmethoden erforderliche Oxydation des Eisenoxyduls nimmt man durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat, welcher jedoch zweckmässig erst dann erfolgt, wenn die Hauptmenge gelöst ist, gleichzeitig vor. Falls die Lösung für die darauf folgenden Operationen besser eine schwefelsaure ist, so bedient man sich der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten koncentrirten Schwefelsäure und erwärmt bis auf 100°.

Wird der ungelöste Rückstand nicht weiss, sondern bleibt er gefärbt, so verdünnt man die Lösung, filtrirt sie ab und schliesst den Rückstand entweder mit Natriumkaliumkarbonat auf, oder man feuchtet ihn nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit ein Paar Tropfen koncentrirter Schwefelsäure an und löst die Kieselsäure mit Flusssäure. Nach dem Abdampfen bis zum Wegrauchen der Schwefelsäure fügt man die Lösung der Hauptmenge zu.

Die Lösung der Erze in Schwefelsäure wird ausserordentlich erleichtert durch vorhergehende Reduktion zu Metall; diese kann sowohl mit Wasserstoff oder Leuchtgas als mit Metallstaub erfolgen. Behufs Ausführung des ersteren Verfahrens bringt man das abgewogene Erz in einem Platin- bzw. Porzellanschiffchen oder auf einem gebogenen Kupferblech in ein Stück Verbrennungsrohr, spannt dieses in eine Klemme, leitet das Gas darüber und erhitzt es mit einem bis zwei Gasbrennern auf Rothglut. Der Gasstrom muss so stark sein, dass am offenen Ende des Rohres eine kleine Flamme brennt. Nach 10—15 Mi-

nuten ist die Reduktion erfolgt. Das Lösen nimmt man dann in verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) vor, in welche man das im Gasstrom erkaltete Schiffchen möglichst rasch einträgt.

Nach dem zweiten Verfahren von Donath und Jeller[1]) wird das feingeriebene Erz in einem Porzellantiegel mit dem ungefähr gleichen Volumen Zinkstaub gemengt, mit etwas ebensolchem bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 5—8 Minuten lang heftig geglüht. Die Reaktion ist so energisch, dass man das Erglühen des Inhaltes durch die Tiegelwand hindurch bemerken kann. Damit die Reduktion vollständig werde, müssen oxydulhaltige Erze vorher durch Befeuchten mit Ammoniumnitrat und nachheriges Glühen in lediglich Oxyd enthaltende umgewandelt werden. Der Eisengehalt des Zinkstaubes ist vorher zu bestimmen.

v. Jüptner[2]) ersetzt das Zink durch Magnesiumpulver, von dem er, um vollständige Reduktion zu erzielen, bei schwer reduciblen Erzen die 4- bis 6fache Menge verwendet. Für leicht reducirbare Erze und eisenarme Schlacken genügt es, die Einwage mit der gleichen Menge Magnesium zu mischen, im Tiegel mit ebensoviel Reduktionsmittel zu bedecken und dann 5—10 Minuten lang vorsichtig zu glühen. Auch hier sind die reducirenden Bestandtheile des Magnesiums vorher zu bestimmen.

Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure. Beim Verschmelzen gut bekannter Erze genügt häufig die Bestimmung des unlöslichen Rückstendes (aus Kieselsäure, Quarzsand, Schwerspath, Thon und unzersetztem Nebengestein bestehend) und des Eisens zur Kontrole. Man verdünnt dann die auf eine der oben angegebenen Arten hergestellte Lösung, filtrirt und glüht den Rückstand im Platintiegel über der Gebläselampe. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so dampft man zweimal zur Trockne, löst in Säure, filtrirt und glüht. Beim Abdampfen ist zu verhüten, dass die Temperatur zu hoch steigt, weil sich sonst basische Chloride bilden bzw. Eisenoxyd abscheidet, das schwer in Lösung zu bringen ist. Ferner ist zu beachten, dass Eisenchlorid in höherer Temperatur merklich flüchtig ist, was Verluste zur Folge hat, die eine etwa nachfolgende Eisenbestimmung unrichtig machen. Da die Kieselsäure fast nie vollkommen rein ist, so empfiehlt es sich, sie nach dem Wägen mit Flusssäure wegzudampfen, die Schwefelsäure abzurauchen, den Rest durch kohlensaures Ammon zu verjagen und den Rückstand kräftig zu glühen. Die Gewichtsabnahme entspricht der reinen Kieselsäure.

---

[1]) Z. f. anal. Chem. **25**, S. 361.

[2]) Chem. Z. **42**, 469. St. u. E. **15**, 485.

Enthält der Rückstand Schwerspath, Thon oder unzersetztes Nebengestein, so ist er durch Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat aufzuschliessen. Die Schmelze wird in warmem Wasser gelöst unter Vermeidung eines Zusatzes von Salzsäure, welche mit den in jener oft enthaltenen Manganverbindungen Chlor entwickelt. Um das Lösen der Schmelze zu beschleunigen, entfernt man sie zweckmässig aus dem Tiegel, was durch Drücken des Tiegels leicht von Statten geht, wenn die vorher erstarrte Masse nochmals bis zum beginnenden Schmelzen ihrer äusseren Schicht erhitzt wurde.

Eisenoxyd und Thonerde. Das Eisenoxyd bestimmt man nur selten gewichtsanalytisch; auch wenn Eisenoxydul neben Eisenoxyd bestimmt werden soll, bedient man sich der Titrirmethoden, und nur wenn Thonerde zu bestimmen ist, so fällt man sie mit dem Eisenoxyd gemeinschaft aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak in geringem Ueberschusse aus, filtrirt und wägt. Das vielfach geübte Verfahren, mit grösserem Ammoniaküberschusse zu fällen und den Ueberschuss wegzukochen, führt zu Fehlern, weil es sehr schwer ist, den rechten Zeitpunkt für die Beendigung des Kochens zu finden und somit leicht etwas Chlorammonium zersetzt wird, was zur Wiederlösung von Thonerde führt, wie Blum[1]) und Lunge[2]) nachgewiesen haben. Es ist daher richtiger, mit geringem Ammoniaküberschusse zu fällen, sofern dies nicht in salzsaurer Lösung erfolgte Chlorammonium zuzusetzen und eben gut absitzen zu lassen. Der Niederschlag enthält ausser Eisenoxyd und Thonerde sämmtliche Phosphorsäure. Der geglühte und gewogene Niederschlag wird mit Kaliumbisulfat geschmolzen und in der Lösung das Eisenoxyd titrimetrisch bestimmt. Die Menge der Thonerde ergiebt sich dann aus der Differenz des Gewichtes aller drei Stoffe zusammen und den Einzelbestimmungen von Eisenoxyd und Phosphorsäure. Soll jedoch die Thonerde unmittelbar bestimmt werden, so macht sich die Trennung vom Eisenoxyd nöthig, die bekanntlich durch Eingiessen der koncentrirten salzsauren Lösung des Niederschlages in siedende Natronlauge, Abfiltriren von dem ungelöst gebliebenen Eisenoxyd, Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erfolgt. Um den Niederschlag frei von fixem Alkali zu erhalten, ist die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Die Phosphorsäure befindet sich auch jetzt noch bei der Thonerde und ist vom Gewichte des Niederschlages in Abzug zu bringen.

Sehr viel einfacher wird die Trennung mittels des Aetherverfahrens von Rothe[3]). Diese Methode eignet sich besonders gut zum

[1]) Z. f. anal. Ch. **27**, 19.
[2]) Z. f. angew. Ch. 1889, 634.
[3]) Mitth. d. Vers.-Anst. **10**, 123.

Trennen grosser Mengen Eisen von kleinen Mengen Mangan, Chrom, Nickel, Aluminium, Kupfer, Kobalt, Vanadium, Titan, also von allen den Metallen, welche mit dem Eisen vergesellschaftet sind in seinen Erzen oder mit ihm legirt werden. Sie beruht auf der Thatsache, dass Eisenchlorid mit Aether und Chlorwasserstoffsäure eine in Aether leicht lösliche Verbindung eingeht, während die Chloride der anderen genannten Elemente dies nicht thun. Es gelingt infolge dessen, das Eisenchlorid mittels Aethers quantitativ aus der Lösung auszuziehen und sich auf diese Weise des grossen Ballastes von Eisen zu entledigen. Bedingungen für das Gelingen sind: 1. Anwesenheit des Eisens als Chlorid; 2. Einhalten einer bestimmten Dichte der Säure; 3. Abwesenheit von Wasser.

Man löst 5 g des Erzes in Salzsäure, filtrirt, wäscht aus und verarbeitet den Rückstand gesondert durch Aufschliessen, Abscheiden der Kieselsäure und Ausfällen der Thonerde aus dem Filtrat mittels Ammoniaks. Ist der Niederschlag nicht frei von Eisen, so wird er in Salzsäure gelöst und der Hauptlösung zugefügt.

Diese dampft man, nach vorhergegangener Ueberführung etwa anwesenden Eisenchlorürs in Eisenchlorid durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 ein bis auf etwa 10 ccm, bringt sie mittels eines langröhrigen Trichters in ein Gefäss des Rothe'schen Scheideapparates[1]) und spült mit so viel Salzsäure vom spec. Gewicht 1,124 (bei 19° C.) nach, dass der Inhalt 55—60 ccm erreicht. Man muss besonders darauf achten, dass die Lösung vollständig klar ist und keine Ausscheidungen basischer Thonerdesalze enthält.

Die beiden cylindrischen Gefässe *I* und *II* des Scheideapparates (Fig. 1) sind oben durch Hähne *A* und *B* verschliessbar; unten stehen sie durch ein Rohr mit dem Dreiwegehahn *C* in Verbindung. Zum Füllen und Entleeren befestigt man den Apparat mittels einer Klemme leicht lösbar an einem Stative.

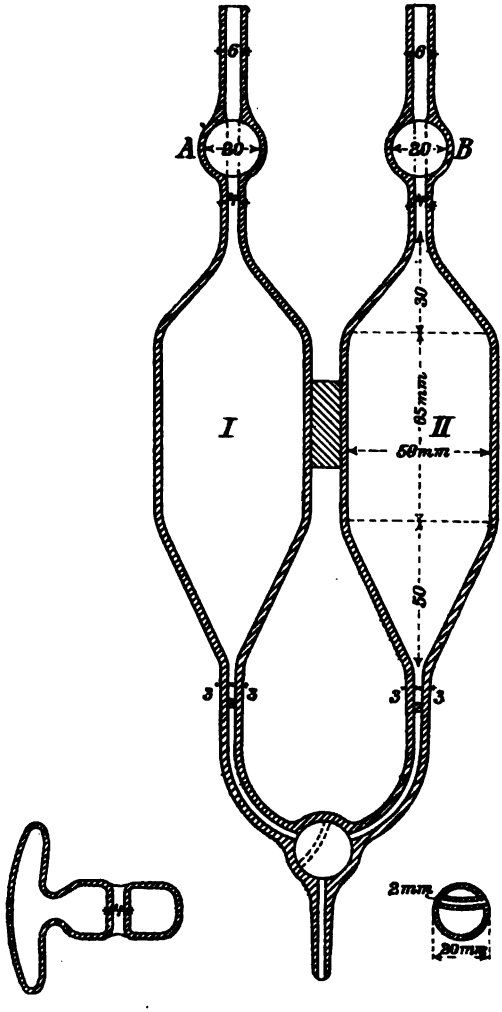
Hat man die Erzlösung in eines der beiden Gefässe, z. B. in *II*, übergeführt, so füllt man das andere (*I*) mit ebensoviel Aether, erzeugt über diesem mit einem Kautschukgebläse geringen Ueberdruck, setzt *I* und *II* mittels des Dreiwegehahnes in Verbindung und drückt den Aether vorsichtig in die Lösung, worauf sämmtliche Hähne geschlossen werden. Hierauf schüttelt man die Flüssigkeiten in *II* tüchtig durcheinander, überlässt das Gefäss einige Minuten der Ruhe, bis sich die zwei Flüssigkeiten scharf von einander getrennt haben, befördert die untere unter Anwendung des Kautschukgebläses nach *I* zurück. Die leichtere Eisenlösung aber lässt man nach Umstellung des Dreiwegehahns abfliessen. Man füllt nun frischen Aether in das jetzt leere Gefäss und

[1]) Käuflich bei C. Richter in Berlin NW., Thurmstrasse 4.

wiederholt das Ausschütteln, Trennen und Ablassen. An Stelle der Rotheschen Vorrichtung verwendet Ledebur einen einfachen Scheidetrichter.

Die Lösung der vom Eisen befreiten Metalle verdampft man nun zur Trockne, nimmt mit einigen Tropfen Salzsäure und heissem Wasser wieder auf, versetzt mit 1 ccm koncentrirter Essigsäure, 1 g Natriumacetat und erhitzt zum Sieden. Mittels 2 ccm gesättigter Lösung von Natriumphosphat fällt man die Thonerde als Phosphat aus, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser. Da der Niederschlag nicht ganz frei zu sein pflegt von Mangan und Kupfer, so löst man ihn wieder in wenig Salzsäure, verdampft die Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne, löst in wenig Kubikcentimetern Wasser, setzt 2 — 3 g aluminiumfreies Aetznatron zu, kocht einige Zeit, spült die Lösung in einen $^1/_4$ l-Kolben, füllt zur Marke auf, mischt gut durch, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, benutzt von dem Filtrat 200 ccm = 4 g Erz, säuert mit Essigsäure an und fällt die Thonerde abermals in Kochhitze mit Natriumphosphat, filtrirt, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt den Niederschlag, welcher 41,83 % Al_2O_3 enthält.

Fig. 1.



Mangan. Obgleich in den Hüttenlaboratorien das Mangan heute vorwiegend maassanalytisch bestimmt wird, sofern es sich nur um diesen einen Bestandtheil der Erze oder um Mangan und Eisen handelt, so bleibt doch im Falle der Ausführung vollständiger Analysen die ge-

wichtsanalytische Bestimmung meist die zweckmässigere. Ihr hat auf alle Fälle die Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde vorherzugehen.

Trennung des Mangans von Eisen und Aluminium. Hierfür sind folgende fünf Verfahren zumeist in Anwendung:

a) Acetatmethode. Die salzsaure oxydirte Lösung von 1—2 g Erz (bei sehr geringem Mangangehalt entsprechend mehr) wird zur Trockne verdampft, in möglichst wenig warmer Salzsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung filtrirt. Das vollkommen erkaltete Filtrat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon sehr genau, d. h. so weit neutralisirt, dass die Flüssigkeit eben beginnt trübe zu werden. Ist ein wirklicher Niederschlag entstanden, so wird derselbe durch einige Tropfen Salzsäure gelöst und alsdann von Neuem mit kohlensaurem Ammon neutralisirt. Man bereitet sich zu dem Neutralisiren zweckmässig zwei Lösungen von kohlensaurem Ammon, eine ziemlich koncentrirte und eine sehr verdünnte, welch letztere man gegen das Ende der Operation zusetzt. Im Anfange kann man das Salz auch als Pulver anwenden.

Ist die Flüssigkeit neutralisirt, so setzt man auf je 1 g gelöstes Eisen $^3/_4$ g essigsaures Ammon hinzu, erhitzt in einer Porzellanschale zum Sieden und setzt das Kochen etwa 1 Minute fort. Man lässt den Niederschlag kurze Zeit sich absetzen, dekantirt die farblose Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch Dekantation mit heissem Wasser aus, dem man zweckmässig etwas essigsaures Ammon hinzufügt. Der Niederschlag besteht aus basisch essigsaurem Eisenoxyd und enthält ausserdem die etwa vorhandene Thonerde und Phosphorsäure; in ihm kann das Eisen titrimetrisch ermittelt werden.

Bei guter Ausführung der Neutralisation, die übrigens Uebung und Geduld erfordert, genügt es, die Trennung nur einmal vorzunehmen. Kommt es auf höchste Genauigkeit an oder besitzt man noch nicht genügende Uebung, so empfiehlt es sich, die Trennung nach dem Lösen des Eisenoxydniederschlages zu wiederholen und das Filtrat mit dem ersten zu vereinigen. Auf jeden Fall hat man sich davon zu überzeugen, dass der Niederschlag manganfrei ist, zu welchem Zwecke man eine Probe in Salpetersäure löst und mit Bleisuperoxyd oder Wismuthtetraoxyd kocht, wodurch keine Rotfärbung mehr hervorgerufen werden darf. Da Bleisuperoxyd häufiger Mangansuperoxyd enthält, so ist es vorher darauf zu prüfen, indem man eine Probe davon mit überschüssiger koncentrirter Schwefelsäure bis zu vollständiger Zersetzung erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge Bleisuperoxyd behandelt. Ist Mangan vorhanden, so erhält man die rothe Färbung von Uebermangansäure.

Um die Arbeit, welche durch das Auswaschen des gegen das Ende hin leicht durchs Filter gehenden voluminösen Eisenoxyd-Thonerdeacetatniederschlags sehr langwierig wird, abzukürzen, ist es zweckmässig, sich der partiellen Filtration zu bedienen und damit das Auswaschen vollständig zu umgehen. Man fällt zu diesem Zwecke nicht in einer Porzellanschale, sondern in einem grossen birnförnigen Kolben[1]), den man nach dem Neutralisiren und Verdünnen mit Wasser auf nahezu 1 Liter unmittelbar (also ohne Einschalten eines Drahtnetzes) über einen sehr grossen Bunsenbrenner bringt. Man braucht nicht zu befürchten, dass der Kolben springt, wenn er diese Behandlung einmal ausgehalten hat; Verfasser kann dies nach eigener Erfahrung nur bestätigen. Hat der Inhalt etwa $^1/_2$ Minute lebhaft gekocht, so giesst man ihn in einen bereitstehenden Literkolben, füllt diesen entweder mit kochendem Wasser bis zur Marke auf oder liest den Inhalt an Marken ab, die im Abstande von 1 zu 1 ccm ober- und unterhalb der Hauptmarke auf dem Halse des Messkolbens angebracht sind, und filtrirt durch ein grosses trockenes Faltenfilter in einen $^3/_4$ Liter-Kolben oder auch in einen Messcylinder, was binnen 1 Minute vor sich geht, sodass die Flüssigkeit dabei nur um wenige Grade abkühlt. Der auf diese Weise in kürzester Frist gewonnene Theil der Flüssigkeit wird zur Fällung des Mangans benutzt, der Rest mit dem Niederschlage weggeworfen.

Bei sehr genauen Arbeiten ist es rathsam, die Temperaturerniedrigung und das Volumen des Niederschlages zu berücksichtigen. Für ersteren Zweck dient nachstehende Tabelle[2]); letzteres ist für 1 g Eisen zu 0,7 ccm anzunehmen.

100°	95°	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°	45°
100·00	100·37	100·72	101·07	101·40	101·71	102·02	102·31	102·63	102.84	103·08	103·30
—	100·00	100·36	100·69	101·02	101·33	101·64	101·93	102·21	102·46	102·70	102·91
—	—	100·00	100·34	100·64	100·97	101·20	101·57	101·85	102·10	102·33	102·56
—	—	—	100·00	100·32	100·63	100·94	101·23	101·50	101·75	101·98	102·21
—	—	—	—	100·00	100·30	100·62	100·90	101·17	101·42	101·62	101·88
—	—	—	—	—	100·00	100·30	100·59	100·86	101·11	101·34	101·57
—	—	—	—	—	—	100·00	100·28	100·55	100·80	101·03	101·26
—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·27	100·51	100·74	100·97
—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·24	100·47	100·70
—	—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·23	100·45
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·22

[1]) C. G. F. Müller, St. u. E. **6**, 98.

[2]) Z. f. angew. Ch. 1888, 220.

b) Ammoniumkarbonat-Verfahren. Die oxydirte salzsaure und von Sulfaten freie Lösung des Erzes wird zur Trockne verdampft (bei vorsichtiger Regulirung der Flamme kann dies unmittelbar im Becherglase auf dem Sandbade oder in der Porzellanschale auf dem Drahtnetze geschehen) und der Rückstand in salzsäurehaltigem, warmem Wasser gelöst. Man setzt alsdann Salmiak (auf je 1 g Erz etwa 5 g hinzu) und verdünnt mit Wasser so stark, dass auf je 1 g Erz wenigstens $^1/_4$ Liter Flüssigkeit kommt. Hierauf neutralisirt man den grössten Theil der freien Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Man setzt letztere so lange hinzu, bis eine beginnende Trübung der Flüssigkeit entstanden ist. Sollte statt deren ein bleibender Niederschlag entstanden sein, so setzt man einige Tropfen Essigsäure hinzu und wartet das Wiederauflösen des Niederschlages ab. Nunmehr erhitzt man langsam zum Sieden und unterhält das Kochen so lange, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Der sich rasch absetzende, aus basischem Eisen- und Aluminumchlorid sowie Phosphorsäure bestehende Niederschlag wird, da er sich kaum auswaschen lässt, ohne durchs Filter zu gehen, durch partielle Filtration (s. Verfahren a) von der Flüssigkeit getrennt. War die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelblich, so hatte man entweder nicht genügend neutralisirt oder zu viel Essigsäure zum Auflösen des etwa entstandenen Niederschlages gebraucht. Man fügt alsdann vor dem Filtriren unter Umrühren noch einige Tropfen Ammonink bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, lässt absitzen und filtrirt. Ammoniakgeruch darf nicht wahrnehmbar sein oder der Ueberschuss ist wegzukochen.

Das bei richtiger Ausführung schwach saure und farblose Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert (um eine Ausscheidung von Manganoxydhydrat zu verhüten), in einer Porzellanschale über freiem Feuer auf einen kleinen Rest eingedampft und noch heiss mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Ein hierbei etwa noch entstehender Niederschlag (von Eisenoxyd und Thonerde) wird rasch abfiltrirt.

c) Sulfatverfahren. Dieses von Kessler[1]) herrührende Verfahren hat vor den vorher beschriebenen den Vorzug, dass sich der Niederschlag sehr gut auswaschen lässt. In der oxydirten sauren Lösung wird die freie Säure mit Ammoniak grösstentheils abgestumpft, worauf man mit Ammoniumkarbonat vollkommen neutralisirt, zuletzt (unter Umrühren) durch tropfenweisen Zusatz aus einer Bürette bis zur beginnenden Trübung. Selbst wenn sich ein kleiner Niederschlag abgesetzt hat, aber die Flüssigkeit noch tiefbraun ist, und wenn sie deutlich, aber schwach sauer reagirt, ist kein Ausfallen der Monoxyde zu

[1]) Z. f. anal. Ch. **11**, 258.

befürchten. Auf Zusatz von Ammoniumsulfat (1 g für 1 g Eisen) fällt jetzt in der Kälte basisches Eisensulfat von brauner Farbe (wie die des Hydroxydes) aus. Ist der Niederschlag heller gefärbt, so deutet das auf ungenaue Neutralisation, und Eisen bleibt gelöst. Der sehr voluminöse Niederschlag lässt sich anfänglich schlecht filtriren, aber sehr gut auswaschen und geht nicht durchs Filter. Die Thonerde bleibt zum Theil in der Lösung, kann aber durch nachträglichen Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniumacetat und Kochen vollständig abgeschieden werden. Auch hier ist die partielle Filtration gut anzuwenden.

d) Zinkoxydverfahren. Eine je nach dem Mangangehalt verschieden grosse Menge (bei Eisenerzen 1—2 g, bei Manganerzen $^1/_2$ g) Probesubstanz wird in Salzsäure gelöst, vom Rückstand abfiltrirt, im Erlenmeyerkolben unter Kochen mit Kaliumchlorat oder Wasserstoffsuperoxyd vollständig oxydirt und nach erfolgtem Wegkochen überschüssigen Chlors mit kaltem Wasser im Messkolben verdünnt bis fast auf 400 bzw. 800 ccm, je nach der Menge des auszufällenden Eisenoxydes. Dann setzt man in Wasser aufgeschlämmtes fein verriebenes Zinkoxyd nach und nach in mehreren Portionen und unter fortwährendem Durchschütteln so lange zu, bis plötzlich der Eisenoxydhydratniederschlag gerinnt. Lässt man jetzt absitzen, so ist die über ihm stehende Flüssigkeit wasserklar. Nach dem Auffüllen bis zur Marke und gehörigem Durchschütteln wird partiell filtrirt, wie oben angegeben.

e) Aetherverfahren. Das oben bei der Trennung von Eisenoxyd und Thonerde beschriebene Rothe'sche Aetherverfahren ist auch für die Abscheidung des Eisens von Mangan sehr vortheilhaft zu verwenden.

Abscheidung des Mangans. a) Fällung als Mangansuperoxyd. Man bedient sich hierzu entweder des Broms, des Bromwassers bzw. nach Wolff[1]) der Bromluft oder auch des Wasserstoffsuperoxydes. Die Filtrate neutralisirt man, wenn sie stark sauer sind, nahezu mit Ammoniak oder Natriumkarbonat, koncentrirt sie durch Eindampfen bis auf etwa 250 ccm und setzt zu der auf 50° abgekühlten Flüssigkeit einige Tropfen Brom oder so viel Bromwasser, bis sie vollkommen gelb erscheint, und erwärmt anfangs gelinde, später bis zum Kochen; der Zusatz von Oxydationsmitteln wird wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Bildung einer Spur Uebermangansäure röthlich gefärbt erscheint. Letztere wird durch wenige Tropfen Alkohol reducirt, der abfiltrirte Niederschlag anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser (1 Vol. HCl auf 99 Vol. Wasser), dann mit reinem Wasser ausgewaschen, geglüht und in Manganoxyduloxyd übergeführt. Hat man grössere Mengen Nieder-

[1]) Z. f. anal. Chem. **22**, 520.

schlag zu glühen, so darf man zuerst nur gelinde erhitzen und erst nach dem Verkohlen des Filters starke Hitze geben.

Stammt das Filtrat von einer Fällung mit Natriumacetat oder hat man mit Natriumkarbonat neutralisirt, enthält es also fixes Alkali, so kann der Niederschlag nicht durch blosses Glühen für die Wägung vorbereitet werden. Man löst ihn vielmehr in Salzsäure und fällt ihn in einer Porzellan- oder Platinschale kochend mit Natriumkarbonat als kohlensaures Manganoxydul, das nach sorgfältigem Auswaschen durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt und gewogen wird. Dabei ist sowohl das Filtrat als das Waschwasser auf etwa nicht gefälltes bzw. durchs Filter gegangenes Mangan zu prüfen. Durch Eindampfen beider Flüssigkeiten zur Trockne und Lösen in siedendem Wasser ist der kleine, in den meisten Fällen zu vernachlässigende Rest zu gewinnen, auf einem kleinen Filter zu sammeln und mit der Hauptmenge des Niederschlages zu glühen.

Viel bequemer ist die Wolff'sche Fällungsmethode mit Bromluft. Ein durch Wassertrommelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser enthaltende Waschflasche *a* (Fig. 2), auf deren Boden sich Brom befindet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch die möglichst kurze Gummischlauchverbindung *b* in die Röhre *c* ein und streicht durch die sehr stark ammoniakalisch gemachte, nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in der grossen Erlenmeyer'schen Kochflasche *d* befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittels einer Rohrleitung ins Freie. Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlages sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallendem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein vertheiltem Niederschlag erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muss nach der Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Ueberschuss von Ammoniak hinzu; dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fäl-

Fig. 2.

lung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan (Braunstein, Ferromangan) ein etwa 15 bis 20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält, und lässt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Gas (Stickstoff?, Brom) austreibt; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtrirt dann sofort und benutzt dabei, um anderen Beschäftigungen nachgehen zu können, den Kaysser'schen Heber mit Kugelventil, der bei der Fällung als Zuleitungsrohr diente, wäscht mit kaltem Wasser aus, glüht und wägt.

Statt Wind durch den Apparat zu treiben, kann man natürlich auch mit der Wasserluftpumpe einen Luftstrom hindurchsaugen.

Das Mangansuperoxyd ist jederzeit durch Kieselsäure, welche das Ammoniak aus den Wänden der Glasgefässe gelöst hat, sowie bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel, Zink und alkalischen Erden auch durch diese verunreinigt, weshalb vor der Wägung eine Reinigung des Niederschlages erforderlich ist. Man löst ihn deshalb in Salzsäure und Natriumthiosulfat oder schwefliger Säure, verjagt durch Kochen die schweflige Säure, neutralisirt nahezu mit Ammoniak, setzt einen Ueberschuss von Ammoniumacetat und etwas Essigsäure hinzu und bringt die Lösung in eine Druckflasche, welche von derselben nur bis zu $^1/_2$ oder $^2/_3$ erfüllt werden darf. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, verschliesst und verbindet die Flasche und erhitzt sie 1—$1^1/_2$ Stunden auf 80—90°, wodurch Kobalt, Nickel und Zink als Sulfide ausfallen. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Versetzen mit viel Ammoniak wird abermals mit Brom gefällt. Die Kieselsäure, welche von Neuem in den Niederschlag eingegangen ist, wird nach dem Wägen als Manganoxyduloxyd durch Lösen und Eindampfen abgeschieden und in Abzug gebracht.

Chrom ist ohne Einfluss auf die Richtigkeit der Ergebnisse.

b) Abscheidung als Schwefelmangan. Obwohl wenig beliebt, verdient dieses Verfahren wegen der Genauigkeit der Trennung des Mangans von den alkalischen Erden (und wegen der Freiheit des Niederschlages von Kieselsäure) doch vielfach den Vorzug vor der Fällung als Superoxyd; die Verbindung muss aber als grünes Sulfid gefällt werden.

Die essigsaure Lösung des Manganoxyduls wird nach der Abscheidung der Sulfide von Kobalt, Nickel und Zink kochend heiss mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniak und, ohne Unterbrechung des Kochens, ebenfalls im Ueberschusse mit gelblichem Schwefelammonium versetzt, wodurch sofort wasserfreies grünes Mangansulfid ausfällt. Nach weiterem,

einige Minuten andauerndem Kochen und Absitzen wird sofort filtrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält zwar noch kleine, aber unbedeutende Mengen Mangan. Diese können nur durch Abdampfen der Lösung, Verjagen der Ammonsalze, Lösen in Salzsäure und Fällen mit Brom gewonnen werden.

Der noch feuchte Sulfidniederschlag wird mit dem Filter in den Tiegel gebracht, das Papier bei niedriger Temperatur verbrannt, an der Luft zu Oxyduloxyd oxydirt und endlich bis zu gleichbleibendem Gewicht etwa 30 Minuten stark geglüht.

Das schwefelammoniumhaltige Filtrat wird mit Salzsäure erwärmt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Dann können in der Flüssigkeit die alkalischen Erden wie gewöhnlich bestimmt werden.

Chrom. Chromhaltige Eisenerze lassen sich in Salzsäure lösen, Chromeisensteine nur durch Schmelzen aufschliessen. Von ersteren verwendet man 2 g, von letzteren $^1/_2$ g zur Analyse. Das äusserst fein gegeriebene und durch Leinwand gebeutelte Chromerz wird nach Spüller und Kalman[1]) mit 5—6 g Aetznatron in einem Silberschälchen innigst gemischt, mit 3—4 g Natriumsuperoxyd überschichtet und über einer leuchtenden Flamme erhitzt. Die Temperatur muss so allmählich gesteigert werden, dass nach 5 Minuten der Rand des Aetznatrons und nach weiteren 10 Minuten erst die ganze Masse fliesst; dann schmilzt man noch 1 Stunde über leuchtender Flamme, lässt die Schmelze abkühlen und laugt mit Wasser aus. Das Natriumsuperoxyd greift auch die Silberschälchen stark an, weshalb sie häufig durch Nickeltiegel ersetzt werden. Für den Fall, dass die Nickelverbindungen für die Arbeit störend sein sollten, empfiehlt Mc. Kenna[2]) Kupfertiegel. Bei manganarmen Proben ist die Lösung gelb bis braun, bei manganreichen grün bis blaugrün gefärbt von Natriummanganat, welches man durch Zusatz von 0,3—0,6 g Natriumsuperoxyd in sehr kleinen Portionen zerstört, bis die Lösung von Natriumchromat rein gelb gefärbt ist. Den Ueberschuss von Natriumsuperoxyd zerstört man durch Einleiten von Kohlensäure während einer Stunde und einviertelstündiges Stehenlassen in der Wärme. Ist die Aufschliessung vollständig, so hat der Rückstand flockiges Aussehen. Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Bleiacetat als Bleichromat.

War das Erz in Salzsäure gelöst worden, so kann man entweder das Eisen nach dem Aetherverfahren (S. 10) abscheiden, die verdünnte Lösung von Aluminium-, Mangan- und Chromchlorid, oder auch nach Carnot[3]) die

[1]) Chem. Z. **17**, 880, 1207, 1360; **21**, 3.
[2]) Eng. and Min. Journ. 1898, 607.
[3]) Z. f. anal. Chem. **29**, 336.

ursprüngliche Lösung bei 100° mit einigen Kubikcentimetern Wasserstoffsuperoxyd versetzen, mit Ammoniak übersättigen und zum Kochen erhitzen; während die anderen Oxyde ausfallen, bildet sich Ammonchromat als klare, gelbe Lösung. Man lässt absitzen, dekantirt die Lösung, löst den Niederschlag in Säure und wiederholt das Verfahren. Die Reaktion wird durch Umschütteln des Kolbens beschleunigt. Im Filtrate wird nach schwachem Ansäuern die Chromsäure mittels Wasserstoffsuperoxydes reducirt, erhitzt, behufs Verhinderung theilweiser Wiederoxydation durch einen Rest des Wasserstoffsuperoxydes beim Zusatze von Ammon jenes durch kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff zerstört und nun das Chromoxyd durch Ammoniak kochend gefällt, filtrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Zink. Nicht nur die Kiesabbrände, sondern auch viele Brauneisensteine, besonders die aus Kiesen entstandenen und die Erzeugnisse magnetischer Aufbereitung gemischter Erze (gerösteter oder roher Spath) enthalten häufig Zink, dessen Menge nicht selten Veranlassung zu recht unliebsamen Betriebsstörungen giebt durch Bildung grosser Gichtschwämme. Trotzdem ist die in den Erzen enthaltene Zinkmenge noch gering und ihre Bestimmung gehört nicht zu den leichtesten Aufgaben.

Der gewöhnlich eingeschlagene Weg besteht darin, dass man das Zink nach der Abscheidung des Eisenoxydes und der Thonerde nach dem Acetat- oder dem Sulfatverfahren aus erwärmter essigsaurer Lösung durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt. In saurer Lösung sollen Kobalt und Nickel gelöst bleiben, doch ist dies nicht vollkommen der Fall und eine scharfe Trennung von dem Zink hat ihre bedeutenden Schwierigkeiten. Man muss sich dann durch wiederholte Fällung des aufgelösten Schwefelzinkes helfen.

Dagegen gelingt es leicht, einen rein weissen Niederschlag von Schwefelzink zu erhalten, wenn man nach Hampe in ameisensaurer Lösung fällt. Durch Kinder[1]) ist das Verfahren für Eisenerze ausgearbeitet worden. Diese enthalten häufig neben Zink auch Blei, welches vorher mit Schwefelsäure ausgefällt wird, so dass man mit schwefelsauren Lösungen zu arbeiten hat. Unter Berücksichtigung dieses Metalles verfährt man wie folgt: 5 g Erz werden in einer geräumigen bedeckten Porzellanschale mit wenig Wasser aufgeschlämmt und mittels Salzsäure zur Lösung gebracht, der 20 bis 25 ccm verdünnte Schwefelsäure (100 ccm Schwefelsäure 1,84 spec. Gew. auf 200 ccm Wasser) zugesetzt werden. Die Lösung wird eingedampft, bis die Schwefelsäure abraucht. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in Wasser und filtrirt den Niederschlag, welcher das schwefelsaure Blei enthält, ab. In das auf

[1]) St. u. E. **16**, 675.

300 bis 400 ccm verdünnte Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, filtrirt etwa ausgeschiedenes Schwefelkupfer ab und giebt zu dem Filtrate hiervon 25 ccm von ameisensaurer Ammonlösung und 15 ccm Ameisensäure. Wenn die Schwefelsäuremenge nicht grösser war, wie angegeben, so fällt bei etwaigem Zinkgehalte das Schwefelzink schön flockig und fast weiss nieder. Ist der Schwefelsäurezusatz erheblich grösser gewesen, so stumpft man den grössten Theil vor der Zugabe von ameisensaurem Ammon mit Ammoniak ab. Ist der Zinkgehalt ein bedeutender, so ist es rathsam, noch einige Zeit Schwefelwasserstoff in die erwärmte Lösung einzuleiten. War das erhaltene Schwefelzink schön weiss ausgefallen, so kann dasselbe nach dem Auswaschen mit schwach ameisensaurem Schwefelwasserstoffwasser in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Verjagen des Salzsäureüberschusses mit kohlensaurem Natron gefällt als Zinkoxyd oder aber unmittelbar als Schwefelzink zur Wägung gebracht werden. Wenn das Schwefelzink der ersten Fällung dunkel gefärbt erscheint, so wird die salzsaure Lösung der Sulfide mit Ammoniak neutralisirt bis zur alkalischen Reaktion, erwärmt, mit Ameisensäure angesäuert, 15 ccm freie Ameisensäure hinzugefügt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, wie oben angegeben.

Soll der Niederschlag als Schwefelzink gewogen werden, so ist es zur Verhütung jeder Oxydation beim Glühen rathsam, diese Operation in einem Schiffchen im Verbrennungsrohre unter Ueberleiten von Schwefelwasserstoff vorzunehmen. Will man dagegen Zinkoxyd zur Wägung bringen, so löst man das Schwefelzink in Salzsäure, fällt aus der sauren Lösung mit Natriumkarbonat in der Kälte und erhält einen grossflockigen, beim darauffolgenden Sieden sich nicht mehr verändernden, aber sich rasch absetzenden Niederschlag. Dieser hält zwar infolge seiner gallertartigen Beschaffenheit hartnäckig Salze zurück, lässt sich aber sehr gut filtriren, so dass man ihn trotzdem durch viermaliges Dekantiren und fünfzehnmaliges Auswaschen auf dem Filter in einer Stunde ganz rein erhält. Durch Glühen wird er in Zinkoxyd übergeführt.

Nickel und Kobalt. Beide zusammen fällt man aus den eisen- und thonerdefreien Filtraten von der Zinkfällung mit Schwefelammonium aus; ist Mangan zugegen, so fällt dieses mit nieder. Behandelt man den Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure (1 : 6), so löst sich das Schwefelmangan; die Sulfide von Kobalt und Nickel bleiben zurück. Sie werden abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und als Oxydul gewogen oder elektrolytisch als Metalle niedergeschlagen und gewogen. Auf alle Fälle ist der geglühte Niederschlag auf einen Rückhalt an Eisen und Mangan zu prüfen. Eine Trennung beider ist sehr selten erforderlich, zumal Kobalt nicht häufig in bestimmbaren Mengen in Eisenerzen ent-

halten ist. Ist eine Trennung unumgänglich, so erfolgt sie mittels Kaliumnitrites in bekannter Weise.

Das Verfahren von Moore[1]), bestehend im Aufschliessen mittels Kaliumbisulfit, Vertreiben der Schwefelsäure durch Ammonkarbonat, Trennen von Eisen durch Lösen der Schmelze, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführen in Sulfat und elektrolytische Fällung als Metall ist umständlich.

Kalk und Magnesia finden sich in den Filtraten von der Manganfällung. Sollen sie bestimmt werden, so bedient man sich zur Abscheidung des Eisenoxydes und der Thonerde natürlich nicht des Zinkoxydes. Kalk wird in bekannter Weise als Oxalat, Magnesia als Phosphat bestimmt.

Baryt ist in den Erzen fast stets als Schwerspath, in Manganerzen (Psilomelanen) zuweilen als Vertreter des Manganoxyduls, in den Hochofenschlacken als Schwefelbarium enthalten. Im ersten und letzten Falle finden wir ihn beim unlöslichen Rückstand bezw. der Kieselerde und trennen ihn von ihr durch Aufschliessen mit Natriumkarbonat. Im zweiten Falle wird er nach dem Ausfällen des Kalkes mit Schwefelsäure abgeschieden.

Alkalien. Die Bestimmung dieser nimmt man, wie es bei Silikaten stets geschieht, in der durch Aufschliessen mit Flusssäure von der Kieselsäure befreiten Substanz vor; alle Fällungen sind mit Ammonsalzen zu bewirken, so dass man schliesslich nach dem Verjagen der letzteren die fixen Alkalien übrig behält und als Sulfate gemeinsam wägt. Die Trennung erfolgt mittels Platinchlorides. Man wird kaum in die Lage kommen, sie zu bestimmen, es sei denn in Brennmaterialaschen (bes. von Holzkohlen) oder in Hochofenschlacken vom Holzkohlenbetriebe.

Von den nur in geringen Mengen vorkommenden Verunreinigungen der Eisenerze können

Kupfer, Blei, Arsen und **Antimon** in einer und derselben Probe bestimmt werden. Ihrer geringen Menge wegen nimmt man 10 g Erz in Arbeit, löst es in Salzsäure unter wiederholtem Zusatze geringer Mengen Salpetersäure, filtrirt vom Rückstande ab, engt durch Abdampfen ein und entledigt sich der grössten Menge des Eisens nach dem Aetherverfahren. Der Rückstand wird mit Alkalikarbonat aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden, das Filtrat aber mit der Lösung der Chloride vereinigt, eingedampft, wobei sich das Arsenchlorid verflüchtigt, mit Salzsäure aufgenommen und in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt man die zu bestimmenden Metalle bei 70° mit Schwefelwasserstoff. Den abfiltrirten und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen

[1]) Ch. N. **65**, 75.

Niederschlag digerirt man mit erwärmtem Schwefelnatrium und trennt so das Schwefelantimon von den anderen beiden Sulfiden.

Die Schwefelantimonlösung versetzt man in einem Becherglase mit Salzsäure, scheidet dadurch das Sulfid ab, lässt es absitzen, dekantirt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, bringt etwa mitgerissene Niederschlagstheilchen in das Becherglas zurück, versetzt mit Salzsäure und oxydirt unter Erwärmen mit Kaliumchlorat. Nachdem man die Lösung von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt hat, fällt man unter Erwärmen von Neuem mit Schwefelwasserstoff Schwefelantimon, filtrirt, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, bringt den Niederschlag in einen Porzellantiegel, das Filter aber tränkt man mit Ammonnitrat und verbrennt es; die Asche wird mit dem Niederschlage vereinigt.

Der trockne Niederschlag wird wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und zur Trockne erhitzt, endlich geglüht und als antimonsaures Antimonoxyd gewogen.

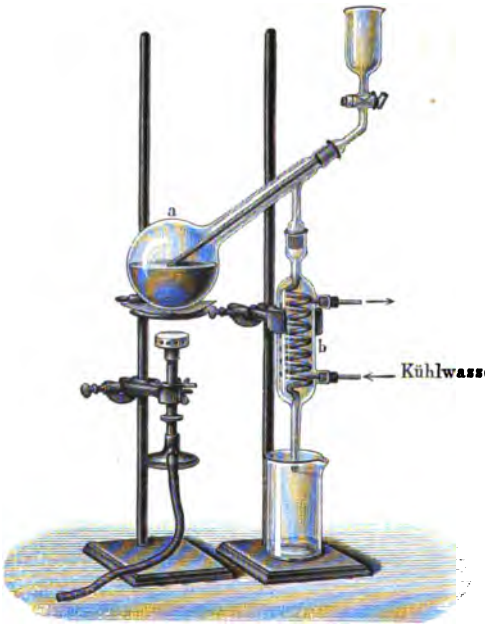
Das Verfahren ist nicht ganz genau, da mit dem Arsenchlorid auch geringe Mengen Antimonchlorid verflüchtigt werden. Sind Arsen und Antimon nebeneinander zu bestimmen, so wird die Lösung des Erzes mit Natriumhypophosphit (in fester Form) versetzt und zum Sieden erhitzt, um das Eisenchlorid zu reduciren und die Ausscheidung grosser Mengen Schwefel beim nachfolgenden Fällen der vier Metalle mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden. Nachdem man die Sulfide von Arsen und Antimon mittels Schwefelnatriums von denen des Bleies und Kupfers getrennt und sie oxydirt hat, versetzt man die Lösung mit Weinsteinsäure und fällt die Arsensäure mit Magnesiamischung und Ammoniak als arsensaure Ammoniakmagnesia; nach vierundzwanzigstündigem Stehen wird die Lösung abfiltrirt, der Niederschlag geglüht und gewogen. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate fällt man das Antimon von Neuem mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es wie oben angegeben.

Das beim Ausziehen von Arsen- und Antimonsulfid zurückgebliebene Schwefelblei und Schwefelkupfer löst man in Salpetersäure, setzt ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzu, dampft stark ein und lässt nach Zusatz von Alkohol das Bleisulfat absitzen; es wird als solches gewogen. Aus der Kupfersulfatlösung kann das Metall entweder wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Verbrennen des noch feuchten Filters bei sehr niedriger Temperatur und Glühen des Niederschlages in Kupferoxyd übergeführt und gewogen oder noch besser und einfacher elektrolytisch abgeschieden werden. Für Laboratorien, die nicht auf elektrolytische Arbeiten eingerichtet sind, ist Ullgreen's höchst einfacher Apparat[1])

[1]) Z. f. anal. Ch. 7, 442.

zu empfehlen; er besteht aus einer kleinen Platinschale, einem 100 mm langen, 30—40 mm weiten und an einem Ende mit Schweinsblase zugebundenen Stück Glasrohr und einem 25 mm breiten Streifen Zinkblech. Der letztere wird so gebogen, dass das eine Ende auf dem Arbeitstisch aufliegt und die Platinschale trägt, während das andere tief in das Glasrohr taucht, in welchem sich gesättigte Kochsalzlösung befindet. Bringt man nun die Kupferlösung in die Schale und taucht das in eine Bürettenklemme gespannte Glasrohr in erstere so tief ein, dass die Blase noch 6—8 mm vom Schalenboden entfernt bleibt, so beginnt sofort die Ausscheidung des Kupfers; nach 1—2 Stunden ist sie vollendet, wovon man sich durch Prüfung mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoffwasser versichert. Das Auswaschen der Schale mit Wasser muss ohne Unterbrechung des Stromes vorgenommen und solange fortgesetzt werden, bis keine Bläschen mehr sich an der Schale entwickeln. Nach zweimaligem Ausspülen mit 95 procentigem Alkohol und darauf mit Aether trocknet man die Schale 5 Minuten im Luftbad und wägt.

Fig. 3.



Hat man sich zur Trennung der Metalle Kupfer, Blei und Antimon vom Eisen des Aetherverfahrens bedient, so ist das Arsen in einer besonderen Erzprobe zu bestimmen, wozu sich die Destillationsmethode nach Ledebur vorzüglich eignet; man benutzt sie auch dann, wenn Arsen allein zu bestimmen ist.

10 g Erz werden in einem Becherglase mit 120 ccm Salzsäure (sp. G. 1,19) unter wiederholtem Umschwenken in der Kälte digerirt, dann 2—4 ccm Brom zugefügt, erst gelinde, dann stärker erwärmt, bis fast alles Brom verflüchtigt ist, die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Den Durchlauf vereinigt man mit der Hauptlösung in dem Kolben *a* (Fig. 3) des Destillirapparates, fügt die Lösung von 15 g arsenfreiem

Eisenchlorür in 60 ccm Salzsäure, sp. G. 1,124 hinzu und erhitzt vorsichtig mit ausgebreiteter Flamme (Kronenbrenner oder Maste'scher Brenner) zum Sieden. Ist die Flüssigkeit bis auf 40 ccm abdestillirt, so lässt man nochmals 50 ccm Salzsäure zufliessen und destillirt wieder bis auf 40 ccm ab. In der Vorlage hat man sämmtliches Arsenchlorür in Salzsäure, aus welcher das Arsen bei etwa 70° mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Nach vollständigem Absitzen, das einige Stunden erfordert, filtrirt man ab, wäscht bis zu neutraler Reaktion mit Wasser aus, spritzt den Niederschlag vom Filter, löst unter Erwärmen mittels 20 ccm gesättigter Ammoniumkarbonatlösung das Schwefelarsen, während der ausgeschiedene Schwefel zurückbleibt, giesst durch das vorher benutzte Filter, um hängengebliebene Reste von Schwefelarsen abzulösen, wäscht das Filter aus, schlägt das Sulfid durch Salzsäure nieder, fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu oder leitet kurze Zeit Schwefelwasserstoffgas ein, lässt absitzen und filtrirt durch ein getrocknetes und gewogenes Filter. Nachdem dies bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion ausgewaschen ist, trocknet man Filter und Niederschlag, lässt im Exsikkator erkalten und wägt das Arsentrisulfid. Es enthält 60,96 % Arsen.

Phosphorsäure. Die zur Bestimmung der Phosphorsäure heute allein in Anwendung stehende Methode ist die der Abscheidung mit Molybdänsäure als Ammoniumphosphordodekamolybdat, $12\,MoO_3, PO_4(NH_4)_3$, welche bei sachgemässer Ausführung Ergebnisse hat, die zu den schärfsten der analytischen Chemie gehören. Trotzdem wird nicht selten mit Recht Klage geführt, dass die Bestimmungen verschiedener Chemiker beträchtliche Unterschiede aufweisen. Um vor Fehlern sicher zu sein, ist es nöthig, die Bedingungen zu kennen, unter denen die Abscheidung erfolgt; eine genaue Zusammenstellung derselben und die Bestätigung früherer Untersuchungen von Fresenius und vielen Anderen lieferte Hundeshagen[1]), nach welchem die Voraussetzungen für die vollständige Fällung folgendermaassen präcisirt werden können:

1. Freie Salzsäure, Schwefelsäure, sehr grosse Mengen freier Salpetersäure (mehr als 80 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure) und Salze mehrbasischer Säuren (Schwefel- und Borsäure) verhindern die vollständige Ausfällung der Verbindung.

2. Freie Salpetersäure in geringeren Mengen (26 bis 80 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure) verzögert die Abscheidung.

3. Noch geringere Mengen freier Salpetersäure als 26 Moleküle und Salze einbasischer Säuren (Chloride, Bromide) wirken nicht störend.

4. Ammoniumnitrat beschleunigt die Abscheidung derart, dass bei Anwesenheit von mehr als 0,5 g dieses Salzes die Verbindung schon

[1]) Z. f. anal. Ch. 28, 141.

nach einigen Minuten ausfällt, wenn nicht bloss sehr geringe Mengen Phosphorsäure vorhanden sind.

5. Hohe Temperatur beschleunigt die Ausfällung. Selbst falls in 100 ccm Flüssigkeit nur 50 mg Phosphorsäure enthalten sind, entsteht bei Siedehitze der Niederschlag augenblicklich, besonders wenn man kräftig rührt oder die Gefässwände mit dem Glasstabe reibt. Der in der Hitze erzeugte Niederschlag ist krystallinisch, setzt sich rascher ab und lässt sich besser auswaschen als der in der Kälte entstandene.

6. Die angewendete Menge der Molybdänsäure muss doppelt so gross sein als die zur Bildung der Verbindung erforderliche, also 24 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure betragen.

7. Kaltes Wasser, sehr verdünnte Säuren und Ammonsalzlösungen lösen den Niederschlag in geringem Maasse.

Ferner ist zu beachten, dass vor der Fällung die Kieselsäure vollständig abgeschieden sein muss, weil diese mit Molybdänsäure einen ganz ähnlichen Niederschlag giebt wie die Phosphorsäure, so dass bei Anwesenheit der ersteren zu viel gefunden wird, und dass die Lösung nicht niedrigere Oxydationsstufen des Phosphors enthält, welche sich der Fällung entziehen. Sie sind vorher zu Phosphorsäure zu oxydiren. Der bei 130 bis 150° getrocknete Niederschlag hat die Formel $12\,MoO_3, PO_4(NH_4)_3$ und enthält 3,781 Phosphorsäure = 1,651 % Phosphor.

Die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung erfolgt in nachstehender Weise:

Man löst je nach dem Phosphorsäuregehalt 1—10 g Erz (Thomasschlacken 0,5 g, Minette, Bohnerze, Rasenerz, Puddelschlacke 1 g, andere Brauneisenerze, Rotheisenerze, Magnetite mit mittlerem Phosphorsäuregehalt 5 g, Erze für Bessemerroheisen 10 g) in konc. Salzsäure, dampft zweimal zur Trockne, nimmt das Eisen mit 10—20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 auf, verdünnt, filtrirt und wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus; die Lösung soll bei 1 g Erz nicht über 20 ccm, bei grösseren Mengen nicht über 50 ccm betragen. Man setzt nun Ammoniak bis zur Neutralisation und 1 g Ammoniumnitrat hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt (je nach der Menge der Phosphorsäure) mit 25 bis 50 ccm Molybdänsäurelösung (deren Bereitung in dem Kapitel über Handelsdünger beschrieben ist). Nach halbstündigem Stehen bei 70 bis 80° ist die Ausscheidung vollendet. Man kann nun filtriren und mit salpetersäurehaltigem Wasser (50 ccm Säure spec. Gew. 1,4 auf 1 Liter) bis zum Verschwinden der Eisenreaktion auswaschen. Da der Niederschlag aber Spuren Eisen mit Hartnäckigkeit zurückhält, ist es rathsam, nach v. Reis[1]) die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest ab-

[1]) St. u. E. 8, 827.

zuhebern und dann erst den Niederschlag mit salpetersaurem Waschwasser aufs Filter zu bringen, sowie beim Waschen die Filterränder besonders zu berücksichtigen. Dann reinigt man den Niederschlag noch durch Auftröpfeln von 15 ccm Citratlösung (10 g Citronensäure mit 100 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,91 auf 1 Liter verdünnt) mittels einer Pipette und löst ihn endlich mit wenig verdünntem und erwärmtem Ammoniak. Die Lösung wird im Fällungsgefäss aufgefangen, um auch die darin zurückgebliebenen Reste aufzunehmen, und das Filter mit $2^1/_2$procentigem Ammoniak ausgewaschen. Dann setzt man Salzsäure zur Lösung, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur noch langsam wieder löst, fügt 2 ccm Magnesiamischung und $^1/_3$ des ganzen Volumens Ammoniak hinzu, rührt $^1/_2$ Minute gut um und lässt 15 Minuten absitzen. Bei sehr geringen Phosphorsäuremengen dauert dies länger; auf jeden Fall hat man zu warten, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar ist. Man filtrirt nun, wäscht mit verdünntem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, bringt das feuchte Filter in einen Platintiegel, verbrennt es bei sehr niedriger Temperatur, glüht, bis der Niederschlag weiss ist (zuletzt kurze Zeit heftig) und wägt das Magnesiumpyrophosphat. Sollte dasselbe nicht ganz weiss sein, so feuchtet man es mit wenigen Tropfen Salpetersäure an, verdunstet diese sehr vorsichtig, glüht wieder und wägt.

Ist das Erz arsenhaltig, so macht sich eine Aenderung vorstehenden Verfahrens nöthig, da neben der Phosphorsäure auch Arsensäure mit Magnesiamischung ausfällt. Erreicht der Arsengehalt nur einen geringen Betrag, so braucht man auf ihn nicht Rücksicht zu nehmen; denn die arsensaure Ammoniakmagnesia erfordert viel längere Zeit zur vollständigen Ausscheidung (mindestens 12 Stunden); ist dagegen die Arsenmenge grösser, so dass angenommen werden muss, das Ammoniummagnesiumphosphat sei damit verunreinigt, so löst man den abfiltrirten Niederschlag mit Salzsäure, wäscht das Filter bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion nach, fällt in der Lösung bei 70° mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen, filtrirt ab, zerstört im Filtrat unter Eindampfen den Schwefelwasserstoff durch ein wenig Kaliumchlorat und fällt von Neuem mit Magnesiamischung.

Anstatt den Molybdänniederschlag in Magnesiumpyrophosphat überzuführen, kann man ihn auch nach Finkener unmittelbar wägen. Zu diesem Zwecke sammelt man die ammoniakalische Lösung desselben nebst den Waschwassern in einem geräumigen Porzellantiegel, dampft ein, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, setzt verdünnte Salpetersäure zu bis zur vollständigen Fällung des Salzes und dampft weiter ein. Der hinterbleibende dickliche Rückstand wird nun über einem Schälchen aus Asbestpappe oder über einem Drahtnetz erst ganz

gelinde und wenn er nicht mehr schäumt, stärker (auf 130—150°) erhitzt. Sobald ein über den Tiegel gedecktes kaltes Uhrglas nach einer halben Minute keinen Beschlag mehr zeigt, sind alle Ammonsalze vertrieben. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen. Der Niederschlag hat dann den oben angegebenen Gehalt an Phosphorsäure.

Schwerspathhaltige Erze erfordern nach v. Jüptner unbedingt ein Aufschliessen des Rückstandes und Vereinigung von dessen Lösung mit der Hauptlösung, da sich in ihm beträchtliche Mengen Phosphor, zuweilen grössere als in der Hauptlösung, finden.

Schwefelsäure und **Schwefel.** Beide werden zusammen bestimmt, da für den Hochofenprocess die Form, in welcher der Schwefel im Erze sich findet, gleichgiltig ist.

Die Ausfällung von geringen Mengen Schwefelsäure aus eisenchloridreichen Lösungen erfolgt nicht leicht vollständig und ergiebt meist unreine Niederschläge (vgl. Bd. I S. 246); man verfährt deshalb, anstatt das Erz in Salzsäure (ev. mit Salpetersäurezusatz) zu lösen, folgendermaassen: 3 g Erz mischt man mit der gleichen Menge Natriumkarbonat, dem der zehnte Theil Kalisalpeter beigemengt ist, erhitzt es in einem Platintiegel, anfänglich schwach, dann allmählich steigend bis zum Schmelzen, in dem man es einige Zeit erhält, lässt erstarren, löst mit heissem Wasser, trennt die allen Schwefel als Schwefelsäure enthaltende Lösung vom Rückstande durch Filtriren, wäscht aus, dampft behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und heissem Wasser auf, filtrirt von der Kieselsäure ab, wäscht bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion, fällt die Schwefelsäure in Siedehitze mit Chlorbaryum, lässt absitzen, filtrirt, wäscht aus, bis der Durchlauf nicht mehr auf Chlor reagirt, bringt den noch feuchten Niederschlag in den Tiegel, verbrennt das Filter am Platindraht, fügt die Asche zum Niederschlag, erhitzt recht vorsichtig, glüht und wägt das Baryumsulfat.

Titansäure. Die Bestimmung dieses wegen seines häufigen Vorkommens in schwedischen und norwegischen Magnetiten in den letzten Jahren mehr Aufmerksamkeit erfordernden Stoffes ist umständlich, durch die Aethertrennung aber immerhin erleichtert worden.

Ledebur giebt folgendes Verfahren an, das sich ziemlich verbreiteter Anwendung erfreut.

5 g Erz werden in Salzsäure gelöst. Ein Theil der Titansäure geht in Lösung; der andere bleibt im Rückstande.

Die Lösung unterwirft man der Trennung mit Aether, wie oben (S. 10—12) beschrieben ist. Die vom Eisen befreite Lösung der Chloride enthält neben der Phosphorsäure auch die Titansäure, letztere zuweilen z. Th. flockig ausgeschieden.

Der Rückstand wird mit Kaliumnatriumkarbonat aufgeschlossen,

die Kieselsäure abgeschieden, durch Filtriren getrennt, geglüht, mit Flusssäure verjagt und ein etwa verbleibender kleiner Rückstand von Titansäure durch erneutes Schmelzen mit Kaliumnatriumkarbonat gelöst. Die Lösung der kleinen Schmelze vereinigt man mit der der vorigen und der Lösung der Chloride, scheidet nach dem Acetatverfahren den kleinen, bei der Aethertrennung zurückgebliebenen Eisenoxydrest, Thonerde, Phosphorsäure und Titansäure von den übrigen Chloriden, filtrirt und wäscht heiss aus, schmilzt den Niederschlag mit Natriumkaliumkarbonat, löst die Schmelze in Wasser, führt so alle Phosphorsäure und einen Theil der Thonerde in Lösung über und behält Eisenoxyd, den andern Theil der Thonerde sowie die Titansäure im Rückstande. Nach Trennung desselben durch Filtriren und Auswaschen von der Lösung wird er getrocknet, das Filter verbrannt und abermals, jetzt aber mit der 12fachen Menge Kaliumbisulfat geschmolzen, bis in der Schmelze ungelöste Theile nicht mehr zu sehen sind. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in kaltem Wasser, leitet behufs Reduktion des Eisenoxydes Schwefelwasserstoff ein, wobei sich unter Umständen etwas Schwefelkupfer oder Schwefelplatin abscheidet, das man abfiltrirt, und kocht nun die noch stark nach Schwefelwasserstoff riechende Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Trichter eine Stunde lang. Sollte trotz des Trichters, welcher das meiste Wasser kondensirt, die Flüssigkeit zu stark eindampfen, so ist von Zeit zu Zeit mit Wasser zu verdünnen. Die Titansäure scheidet sich aus, wird abfiltrirt, rein ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Wolframsäure. In eigentlichen Eisenerzen kommt Wolframsäure wohl kaum vor; dagegen kann die Aufgabe vorliegen, sie in Wolframiten zu bestimmen. Der schwierigste Theil ist gewöhnlich das Aufschliessen dieses Minerales, welches aber sehr leicht von Statten geht, wenn man nach Hempel[1]) 1 Theil feingeriebenes Erz mit 4 Theilen Natriumsuperoxyd in einem Silbertiegel zusammenschmilzt, wodurch man in wenig Minuten eine in Wasser lösliche Schmelze erhält. Man filtrirt die Natriumwolframatlösung von dem Rückstande ab, zersetzt sie mit überschüssiger heisser Salpetersäure in Siedehitze, lässt absitzen, filtrirt, wäscht gut aus, glüht und wägt. Mit niedergefallene Kieselsäure wird durch Flusssäure verjagt, von Neuem geglüht und die übrig gebliebene Wolframsäure von Neuem gewogen. Ist Zinnsäure anwesend, so schmilzt man jedoch das Gemisch beider Säuren mit Cyankalium, löst in Wasser, filtrirt das reducirte Zinn ab und fällt die Wolframsäure abermals mit Salpetersäure aus.

Kohlensäure zu bestimmen, ist selten erforderlich; wenn doch, so

[1]) Z. f. anorg. Ch. 8, 193.

erfolgt es durch Ermittelung des Gewichtsverlustes, den das Erz oder der Zuschlag im Fresenius-Will'schen Apparate beim Behandeln mit koncentrirter Schwefelsäure erleidet (vgl. auch Bd. I S. 142).

Die Analyse **der Zuschläge** weicht nicht von der der Erze ab; für die Bestimmung von Kalk bezw. Magnesia sind der hohen Gehalte wegen entsprechend kleine Einwagen zu machen, für die übrigen, meist nur in kleinen Mengen vorhandenen Stoffe aber grössere Mengen (1—3 g) in Arbeit zu nehmen.

Die Analyse **der Schlacken** hat gleichfalls nur wenig Besonderheiten. Eisenreiche Schlacken von den Frischprocessen sind wie schwerlösliche Erze zu behandeln. Thomasschlacken enthalten viel Phosphorsäure und werden nach dem Gehalte an dieser gehandelt; ihre Bestimmung ist deshalb sehr häufig auszuführen. Man verfährt mit entsprechend kleinen Proben, wie oben beschrieben ist. Bei der grossen Zahl von Phosphorsäurebestimmungen ist die Schleudermaschine gut zu verwenden. Von besonderer Bedeutung ist in den letzten Jahren die Bestimmung der in Ammoncitrat löslichen Phosphorsäure geworden, doch darf bezüglich dieser auf das Kapitel über Düngemittel verwiesen werden.

Eine nicht selten vorkommende Arbeit ist die volle Analyse von Hochofenschlacken, die ganz nach den Regeln der Silikatanalyse auszuführen ist. Eine besondere Bestimmung erfordert der als Baryum-, Calcium- und Mangansulfid in ihnen auftretende Schwefel; sie erfolgt nach der Schwefelwasserstoffmethode, wie unten bei Roheisen beschrieben ist.

Ein sehr abgekürztes, wenn auch nicht ganz genaues, so doch in der Regel genügendes Verfahren zur Bestimmung der hauptsächlichsten Bestandtheile einer Hochofenschlacke giebt Textor[1]) an. Das Wesentliche ist, dass drei Proben abgewogen werden, um mehrere Stoffe gleichzeitig bearbeiten zu können. Probe I 1,325 g für Kalk und Magnesia; Probe II 0,5 g für Kieselsäure und Thonerde; Probe III 0,5 g für Schwefel. Probe I und II werden mit je 25 ccm heissem Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt, hierauf 25 bezw. 10 ccm Salzsäure (1 : 1) zugefügt und bis zur völligen Zerlegung der Schlacke gekocht, wobei man durch Rühren die Abscheidung der gallertartigen Kieselsäure verhindert. Beide Proben oxydirt man hierauf mit einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft II zur Trockne und erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, I aber verdünnt man mit kaltem Wasser auf 300 bis 350 ccm, versetzt allmählich (damit das Chlorammonium die Magnesia in Lösung hält) mit 25 ccm koncentrirtem Ammoniak und füllt in einem Messkolben auf

[1]) Journ. of anal. and appl. Ch. **7**, 25; St. u. E. **14**, 39 u. 178.

530 ccm auf; dann wird partiell filtrirt und 250 ccm Filtrat = 0,625 g Schlacke für die Magnesia-, 200 ccm = 0,5 g Schlacke für die Kalkbestimmung aufgefangen. Beide Filtrate erhitzt man in Bechergläsern zum Sieden, setzt 25 bezw. 20 ccm Ammoniumoxalatlösung zu, kocht einige Sekunden, kühlt die Magnesiaprobe in kaltem Wasser, filtrirt inzwischen den Niederschlag der Kalkprobe ab, wäscht aus, spritzt ihn vom Filter, löst in Schwefelsäure und titrirt mit Kaliumpermanganat.

Die Magnesiaprobe füllt man auf 300 ccm auf, filtrirt durch ein trockenes Filter 240 ccm = 0,5 g Schlacke ab und giesst in ein mit 10 ccm Natriumphosphatlösung und 10 ccm koncentrirtem Ammoniak beschicktes Becherglas. Zur Beschleunigung der Fällung wird während 10 Minuten Luft durch die Flüssigkeit getrieben.

Inzwischen ist Probe II genügend lange erhitzt. Man kühlt das Glas rasch an der Luft und erwärmt den Rückstand gelinde mit 15 ccm koncentrirter Salzsäure. Währenddem filtrirt man den Magnesianiederschlag, wäscht aus, bringt das nasse Filter in den Platintiegel, erhitzt gelinde bis nach erfolgter Verkohlung des Filters, dann stark und glüht den Niederschlag zum Wägen. Probe II wird jetzt mit heissem Wasser verdünnt, aufgekocht, die Kieselsäure abfiltrirt und ausgewaschen, das Becherglas 4—5 mal mit heissem Wasser ausgespült und dieses Wasser für sich filtrirt, die Kieselsäure von den Becherglaswänden auf das Filter gebracht, die nassen Filter im Tiegel erhitzt, verascht, geglüht und gewogen. Aus den vereinigten Filtraten fällt man die Thonerde mit geringem Ueberschusse von Ammoniak, filtrirt durch Saugen ab, wäscht aus, glüht den nassen Niederschlag und wägt. Die geringen Mengen Eisenoxyd werden als Thonerde gerechnet. Ist der Eisengehalt grösser, so wird eine besondere Probe gelöst, darin das Eisen titrimetrisch bestimmt und von der Thonerde in Abzug gebracht. Mangan befindet sich z. Th. beim Magnesianiederschlag. Für manganreiche Schlacken eignet sich das Verfahren nicht. — In Probe III bestimmt man den Schwefel, indem 150 ccm heisses Wasser, etwas Stärkelösung, 15 ccm Jodlösung (1 ccm = 0,1% S), hierauf 30 ccm koncentrirte Salzsäure zugefügt und mit Jodlösung zu Ende titrirt wird.

b) Maassanalyse.

Eisen. Die maassanalytische Bestimmung des Eisens erfolgt entweder durch Reduktion oder durch Oxydation mittels einer Titerflüssigkeit. Da die meisten Eisenerze Oxyde oder doch etwas oxydhaltig sind selbst die Spathe sind davon nicht immer frei), auch beim Lösen die Oxydation nur durch besondere Vorsichtsmaassregeln ausgeschlossen

werden kann, somit jeder Zeit dem Titriren eine Reduktion vorausgehen muss, falls eine Oxydations-Methode in Anwendung kommen soll, so zieht Verfasser das oben zuerst genannte Verfahren, d. h. die Zinnchlorür-Methode, allen anderen vor. Da aber auch die Chamäleon-Methode und die Kaliumbichromat-Methode viele Anhänger haben, so mögen auch diese beschrieben werden. Wir wenden uns zuerst zur

a) Zinnchlorür-Methode. Man bedarf hierzu 1. einer Eisenridchlolösung von bekanntem Gehalte zum Titerstellen, die aus 10,04 g weichem, metallisch reinem Draht durch Lösen in Salzsäure, Oxydiren mit Kaliumchlorat und Verjagen jeder Spur freien Chlors in Siedehitze erhalten wird. Man verdünnt sie auf 1 Liter; 2. einer Zinnchlorürlösung, von der 1 ccm nahezu 1 ccm Eisenchloridlösung reducirt. Sie wird durch so lange andauerndes Erhitzen granulirten Zinnes mit koncentrirter Salzsäure, bis kein Wasserstoff sich mehr bildet, und durch Verdünnen mit 9 Vol. verdünnter Salzsäure (1 : 2) erhalten; 3. einer Lösung von Jod in Jodkalium, die etwa 10 mg Jod in 1 ccm enthält. 1 Vol. derselben entspricht ungefähr $^2/_5$ Vol. Zinnchlorür. Man stellt nun einmal den Wirkungswerth der Jodlösung zum Zinnchlorür und dann den des letzteren zum Eisenchlorid fest. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$Fe_2 Cl_6 + Sn Cl_2 = Sn Cl_4 + 2 Fe Cl_2 .$$

Der Titer ist ein empirischer, weil Zinnchlorürlösung nicht unveränderlich ist. Man schützt sie vor rascher Oxydation dadurch, dass man sie in einer Standflasche mit Tubus und Abflussvorrichtung am Boden aufbewahrt, die oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche mit der Leuchtgasleitung in Verbindung steht. Die Titration findet in fast siedender, stark saurer Lösung statt. Da gegen das Ende hin die Reaktion langsam verläuft, so muss man dem Zinnchlorür Zeit zur Einwirkung lassen. Manche Chemiker begnügen sich mit dem Eintritte der Entfärbung als Index; sicherer und genauer ist es, einen geringen Ueberschuss an Zinnchlorür zuzusetzen und nach dem Verdünnen und Abkühlen unter Zusatz von Stärkekleister denselben mit Jodlösung zurückzumessen.

Da bei dieser Methode zweckmässig etwas grössere Eisenmengen verwandt werden, so löst man 2,5—5 g Erz in Salzsäure, prüft mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul, oxydirt, wenn nöthig, mit Kaliumchlorat, verjagt das freie Chlor vollständig, füllt auf 100 ccm auf und verwendet je 20 ccm, also 0,5 bezw. 1 g Erz für jede Probe, von denen eine als Vorprobe behandelt wird, d. h. man schreitet beim Zusatze der Titerflüssigkeit von Kubikcentimeter zu Kubikcentimeter fort, bis die Entfärbung eingetreten, ohne Rücksicht darauf, ob man nicht zuletzt

mit nur einigen Zehnteln hätte auskommen können. Bei den anderen Proben giebt man dann auf einmal soviel Kubikcentimeter zu, als sicher verbraucht werden, und titrirt mit Zehnteln zu Ende, endlich mit Jodlösung den geringen Ueberschuss zurück.

b) Die Chamäleon-Methode. Die intensiv rothe Lösung des Kaliumpermanganates (Chamäleon) wird durch Reduktion bekanntlich entfärbt. Jeder geringste Rest unreducirten Salzes färbt aber die Flüssigkeit noch deutlich roth. Benutzt man zur Reduktion ein Eisenoxydulsalz, z. B. Ferrosulfat, so verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Kennt man nun den Gehalt der Lösung an Permanganat, so lässt sich aus der zur Oxydation des Eisensulfates verbrauchten Menge auf die Menge des Eisensalzes schliessen. Bei der Anwendung verfährt man so, dass man eine Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalte mit Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Röthung versetzt und nun aus der verbrauchten Menge den Wirkungswerth des Reagens bestimmt. Man kann dann mit seiner Hilfe jede unbekannte Menge Eisen oxydiren und berechnen.

Die gewöhnlich zur Anwendung kommende Lösung enthält 5 g Kaliumpermanganat im Liter. Dieselbe wird meist als sehr veränderlich angesehen, so dass ihr Wirkungswerth nach Verlauf mehrerer Tage immer von neuem festgestellt werden müsste; in Wirklichkeit hält sie sich viele Monate lang unverändert, wenn sie nach der Bereitung gekocht und dann vor Licht geschützt aufbewahrt wird. Durch das Kochen geht die Veränderung, welche sich sonst über lange Zeit erstreckt, auf einmal vor sich und setzt sich nicht weiter fort[1]). Es steht deshalb nichts im Wege, anstatt eines empirischen Titers derselben den normalen bezw. $^1/_{10}$-normalen Titer (1 ccm = 5,6 mg Fe) zu geben. Die Berichtigung desselben wird dann natürlich nach dem Kochen vorgenommen.

Die Titerstellung erfolgt mit Eisendraht, der ganz rein (99,6 % Fe) sein muss, mit Eisenoxydulammonsulfat, mit Oxalsäure oder mit Ammoniumoxalat. Der Eisendraht muss in einer Kohlensäureatmosphäre und unter gänzlichem Ausschlusse der Luft in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden, andernfalls dem Titriren eine Reduktion (s. u.) vorauszugehen hat. Man löst 1,004 mg Draht, füllt auf 100 ccm auf und benutzt jedesmal 20 ccm. Der Durchschnitt ergiebt den richtigen Titer. Damit nicht Ausscheidung von Mangansuperoxyd erfolgt, ist die Lösung gehörig anzusäuern.

Das Eisenoxydulammonsulfat, auch Eisendoppelsalz genannt, ist

[1]) Vgl. Bd. I, S. 95.

zum Titerstellen bequemer zu verwenden, da es nur in Wasser gelöst und angesäuert zu werden braucht. 1 g Eisen ist in 7,0014 g desselben enthalten; für technische Analysen genügt es, seinen Eisengehalt zu $^1/_7$ anzunehmen. Ist das Salz nach der Vorschrift von Fresenius[1]) bereitet, so ist es sehr haltbar.

Oxalsäure wird durch Chamäleon in heisser Lösung zu Kohlensäure oxydirt; sie ist, weil leicht rein darzustellen und unveränderlich bei geeigneter Aufbewahrung, sehr gut zu verwenden. 1,125 g der krystallisirten Verbindung entsprechen 1 g Eisen. Ebensogut lässt sich Ammoniumoxalat anwenden, von dem 1,2685 g gleichwerthig sind mit 1 g Eisen[2]).

Die Ausführung der Eisenbestimmung erfolgt am besten und richtigsten in schwefelsaurer Lösung; wenn irgend möglich, löst man daher das Erz in Schwefelsäure, und zwar, da ohnehin meist eine Reduktion erforderlich ist, ohne Abschluss der Luft. Gelingt die Lösung auf diese Weise nicht, so löst man in Salzsäure und verjagt dieselbe durch Eindampfen mit Schwefelsäure. Rasenerze sind von ihrem Gehalt an organischen Verbindungen, Kohleneisensteine von ihrer Kohlensubstanz vorher durch Rösten zu befreien. Diese Lösung von 0,5—1 g Erz wird dann mittels eines Stückchens eisen- und kohlenstofffreien Zinkes, zweckmässig unter Beigabe eines Stückes Platindraht oder -blech, reducirt, bis mit Rhodankalium keine Reaktion mehr eintritt, mit ausgekochtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und in Mengen von je 20 ccm titrirt.

Vielfach wird die Verwendung von Zinkstaub zur Reduktion empfohlen, da er augenblicklich wirkt; dann darf aber die Lösung nicht neutral sein, weil sich aus einer solchen Eisenoxydulhydrat und Oxydhydrat ausscheidet; grosser Säureüberschuss ist ebenfalls vom Uebel, denn er verlangsamt die Reaktion. Der Eisengehalt des Zinkstaubes muss bekannt sein.

Nach Carnegie[3]) bedeckt man den Boden eines engen Becherglases mit Zinkstaub, der durch Musselin gebeutelt ist, und giebt ein bekanntes Volumen Eisenoxydlösung zu, welche zuvor mit Ammoniak fast vollständig neutralisirt wurde. Nach kräftigem Umschütteln versetzt man dann mit einer bekannten Menge verdünnter Schwefelsäure und schüttelt aufs Neue. (Die Reihenfolge muss eingehalten werden.) Zur Entnahme eines aliquoten Theiles der reducirten Lösung senkt man ein umgekehrtes Filter, d. i. ein am unteren Ende mit Musselin und Filtrirpapier überbundenes Glasrohr in die Flüssigkeit und entnimmt aus ihm mit der Pipette die erforderliche von Zinkstäubchen

[1]) Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse. 6. Aufl. Bd. I, S. 133.

[2]) Ausführliches über die Titerstellung des Chamäleons, zum Theil abweichend von Obigem, findet man Bd. I, S. 98 ff. G. L.

[3]) Z. f. anal. Ch. 28, 616.

freie Menge. Jones[1]) füllt ein unten mit Musselinfilter versehenes Glasrohr mit Zinkstaub, der durch ein 40 bis 60-Maschensieb gegangen ist, und giesst die Lösung hindurch. Ein besonders zu dem Zweck eingerichteter Apparat[2]) fasst 300 g Zink, was für 60 Titrationen ausreicht.

Die umständliche Herstellung einer schwefelsauren Lösung lässt häufig von ihrer Anwendung absehen und zur Titration in salzsaurer Lösung greifen. Die Titration einer Eisenchlorürlösung in Gegenwart freier Salzsäure erfordert aber gewisse Vorsichtsmaassregeln, damit nicht etwas Chamäleon unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Wasser zerlegt ($K Mn O_4 + 8 H Cl = K Cl + Mn Cl_2 + 5 Cl + 4 H_2 O$), der Eisengehalt also zu hoch gefunden wird. Arbeitet man ohne grossen Säureüberschuss bei niedriger Temperatur und titrirt in sehr verdünnter Lösung, so ist die Gefahr nicht gross; auch nimmt man eine etwaige Zerlegung von Kaliumpermanganat leicht am Chlorgeruche wahr. Man kann aber auch die salzsaure rasch in fast ganz schwefelsaure Lösung überführen, indem man mit festem Natriumkarbonat das Eisenoxyd zum grössten Theile ausfällt und in Schwefelsäure wieder löst. Dann erst wird mit Zink reducirt.

Entschliesst man sich zur Titration in salzsaurer Lösung, so kann man auch Nutzen ziehen von der rasch verlaufenden Reduktion mittels Zinnchlorürs und braucht nicht das ungleich langsamer wirkende Zink anzuwenden. Man bedient sich dann des Verfahrens von Kessler[3]) bezw. der Abänderung desselben von Reinhardt[4]); man löst das Erz in Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden, setzt Zinnchlorür bis zur Entfärbung zu und nimmt den Ueberschuss desselben mit 60 ccm einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid weg. Hat man dann noch 60 ccm einer sauren Mangansulfatlösung zugesetzt und stark verdünnt, so kann man mit derselben Genauigkeit wie in schwefelsaurer Lösung arbeiten. — Das entstehende Eisenchlorid färbt die Lösung gelb, wodurch die erste schwache Rosafärbung etwas verdeckt wird bezw. bräunlich ausfällt. Man erhält jedoch eine reine Rosafärbung durch Zufügen von Phosphorsäure, welche das gelbe Eisenchlorid in farbloses Eisenphosphat überführt. Reinhardt's Lösungen haben folgende Koncentrationen: Kaliumpermanganat 6 g, Quecksilberchlorid 50 g, Zinnchlorür 30 g Zinn in je 1 l. Die Mangansulfatlösung enthält $66^2/_3$ g Mangansulfat, $333^1/_3$ ccm Phosphorsäure (spec. Gew. 1,3) und 133 ccm koncentrirte Schwefelsäure im Liter.

[1]) Transact. of the Amer. Instit. of Mining Engineers 1889.
[2]) Z. f. anal. Ch. **29**, 597.
[3]) Poggendorff's Ann. **95**, 204.
[4]) St. u. E. **4**, 704; **9**, 564.

c) Die Kaliumbichromatmethode. Die Unannehmlichkeit, Chamäleon nicht ohne Weiteres bei salzsaurer Eisenlösung verwenden zu können, seine grosse Empfindlichkeit gegen organische Stoffe, die in manchen Erzen vorkommen (Rasenerze) und gegen andere Kohlenwasserstoffe (aus Eisen), wodurch die Ergebnisse ebenfalls ungenau ausfallen, hat der gegen diese Einflüsse unempfindlichen Bichromatlösung vielfach Eingang verschafft. Sie verwandelt in saurer Lösung Eisenoxydul gleichfalls in Oxyd nach folgender Gleichung: $6FeO + 2CrO_3 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3$. Ein ihr anhaftender Uebelstand ist die Nothwendigkeit der Tüpfelprobe, da in der durch Chromsalz grüngefärbten Lösung das Ende der Reaktion nicht erkannt werden kann. Man löst das Erz in Salzsäure, reducirt mit Zink oder Zinnchlorür unter Beseitigung des Ueberschusses mit Quecksilberchlorid, verdünnt hinlänglich, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titrirt, wobei man zunächst (in der Vorprobe) nach Zusatz von je 1 ccm einen Tropfen Eisenlösung mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung in Berührung bringt; sobald derselbe nicht mehr im geringsten grün wird, sondern rein gelb bleibt, ist die Oxydation beendet. In einer zweiten und dritten Probe titrirt man gegen das Ende hin mit $^1/_{10}$ ccm fertig.

Die Titerlösung, welche sich unverändert beliebig lange aufbewahren lässt, stellt man aus geschmolzenem und zerfallenem Kaliumbichromat her, von dem 4,9203 g in 1 l Wasser gelöst werden. 1 ccm oxydirt dann 5,6 mg Eisen. Die Richtigkeit des Titers wird vor der Verwendung zweckmässig mittels Eisenlösung kontrolirt.

d) Eisenoxyd neben Eisenoxydul. Auf Grund der Kenntniss vorstehender Methoden ist es leicht, die beiden Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander zu bestimmen. Man hat nur nöthig, das Erz unter Ausschluss des Sauerstoffes zu lösen und in der Lösung einmal mittels Chamäleon oder Bichromat das Oxydul und ein zweites Mal mit Zinnchlorür das Oxyd festzustellen, oder man löst eine Portion unter Luftabschluss behufs Bestimmung einer Oxydationsstufe und in einer zweiten, nachher zu reducirenden oder zu oxydirenden den Gesammteisengehalt.

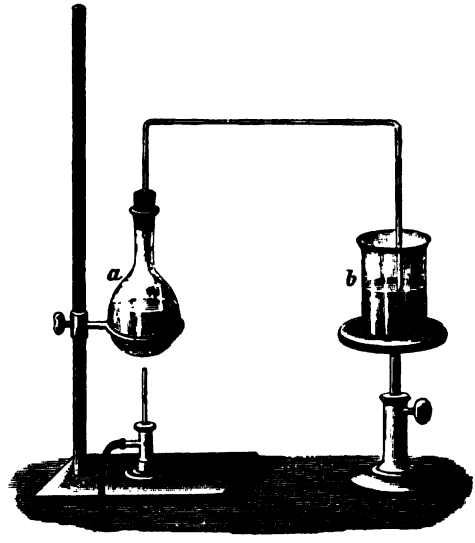
Das Lösen der Erze unter Luftausschluss nimmt man zweckmässig so vor, wie es von Jahoda[1]) für die Titerstellung des Kaliumpermanganates mit Eisendraht geschieht. In den Lösungskolben *a* (Fig. 4) bringt man zum Erz eine kleine Menge Natriumbikarbonat, giebt die Säure darauf und schliesst ihn mit einem Stopfen, der ein zweimal gebogenes Glasrohr trägt. Das freie Ende des Rohres taucht in ein Becherglas *b* mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung. Nach beendetem Lösen erkaltet der Kolben, und aus dem Becherglase tritt Flüssigkeit in ihn ein. Wenige Tropfen genügen, um eine Kohlensäureentwickelung

[1]) Z. f. angew. Ch. 1889, 87.

hervorzurufen, die jedes weitere Nachfliessen verhindert. Dieser Vorgang wiederholt sich noch einige Male in aller Ruhe, sodass man die Vorrichtung sich selbst überlassen kann.

Mangan. Die gebräuchlichsten Titrationsmethoden für Mangan gründen sich auf nachstehende von Guyard zuerst für den vorliegenden Zweck verwendete Reaktion $3\,Mn\,O + Mn_2\,O_7 = 5\,Mn\,O_2$.

Fig. 4.



Da jedoch das Mangansuperoxyd infolge seines stark sauren Charakters grosse Neigung hat, mit Manganoxydul salzartige Verbindungen, z. B. nach der Formel $Mn\,O, 5\,Mn\,O_2$ zu bilden, so verläuft die Umsetzung niemals genau nach der oben gegebenen Gleichung; man kann deshalb den Wirkungswerth der Titerflüssigkeit nicht berechnen, sondern nur empirisch feststellen.

Der Titration mit Chamäleon geht bei einer Anzahl Methoden eine Abscheidung von Mangansuperoxyd voraus, das dann wieder in entsprechende Lösung gebracht wird; bei anderen wird unmittelbar der durch Ausfällung des Eisenoxydes gewonnenen Manganlösung die Titerflüssigkeit zugesetzt, bei einer dritten Klasse ein Ueberschuss derselben zurücktitrirt. Im Nachstehenden sei nur die brauchbarste und vom Verein deutscher Eisenhüttenleute als Normalmethode angenommene ausführlich beschrieben.

Die modificirte Volhard'sche Methode von Nic. Wolff[1]) ist eine der am angenehmsten auszuführenden, da jede Filtration wegfällt. grundsätzlich muss alles Mangan als Oxydul und alles Eisen als Oxyd in salzsaurer Lösung vorhanden sein. Das Eisenoxyd wird mit Zinkoxyd und das Mangan bei Gegenwart des Eisenniederschlages aus der auf 80° erwärmten Flüssigkeit durch Chamäleonlösung gefällt.

Die Titerlösung enthält 9 g Kaliumpermanganat im Liter; man löst es unter Erwärmen und filtrirt durch ausgewaschenen Asbest. Sie ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Verliefe die Reaktion genau

[1]) St. u. E. 11, 377.

nach der Gleichung, so müsste für eine genau abgemessene Menge (z. B. 30 ccm) Titerlösung nach dem Reduciren durch Salzsäure und Neutralisiren mit Zinkoxyd genau $^2/_3$ (also 20 ccm) zur Fällung des Mangansuperoxydes verbraucht werden. Zahlreiche, mit verschieden starken Titerlösungen, zu verschiedenen Zeiten und in mehreren Laboratorien vorgenommene Untersuchungen haben aber ergeben, dass auf 100 ccm reducirter Titerlösung nur 66 ccm — anstatt 66,66 — verbraucht werden. Hiernach wird der Mangantiter der Lösung berechnet, nachdem ihr Mangangehalt mittels Oxalsäure oder Eisen festgestellt ist.

Hätten wir z. B. für 0,6285 g reine krystallisirte Oxalsäure oder für 0,5588 g reines Eisen 36,3 ccm Titerlösung gebraucht, so finden wir den Mangangehalt von 100 ccm derselben nach der Proportion:

$$36{,}3 : 100 = 0{,}1096^{1}) : x;\ x = 0{,}3019.$$

100 ccm Titerflüssigkeit enthalten somit 0,3019 g Mn.

Der Mangantiter ergiebt sich dann aus der Gleichung:

$$66 : 100 = 0{,}3019 : x;\ x = 0{,}4575\ \text{(Titer)}.$$

Multiplicirt man mit diesem Titer die für 1 g Probesubstanz verbrauchten Kubikcentimeter, so erhält man den Mangangehalt in Procenten.

Ausführung: Von Erzen und Schlacken, die mit Salzsäure einen manganfreien und gegen Kaliumpermanganat indifferenten Rückstand geben, löst man dreimal je 1 g bei 0—20 %, 0,5 g bei 20—50 % Mangangehalt in je einem Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt mit 20 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew., giebt je ca. 3 g Kaliumchlorat hinzu und kocht, bis das Chlor ausgetrieben ist. Erze und Schlacken, die obige Eigenschaften nicht besitzen, löst man in einer bedeckten Porzellanschale, giebt Kaliumchlorat hinzu und dampft so weit zur Trockne, bis die Kieselsäure körnig geworden ist, behufs guter Filtration. Man digerirt den Rückstand mit Salzsäure, filtrirt in einen 1 Liter-Erlenmeyer, wäscht aus, schliesst den Rückstand mit Kaliumnatriumkarbonat auf, behandelt die Schmelze wie die ursprüngliche Substanz und bringt das Filtrat von der Kieselsäure zu dem ersten. Die Flüssigkeit ist durch Abdampfen auf ca. 100 ccm einzuengen.

Bei Substanzen, die neben wenig Eisen so viel Phosphor (oder Arsen) enthalten, z. B. Thomasschlacke, dass die Phosphor- oder Arsensäure nicht vollständig mit niedergeschlagen wird, setzt man eine genügende

---

[1]) Nach den Formeln

$$5\,(H_2C_2O_4 + 2\,H_2O) + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,H_2O$$

und

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

entsprechen 628,5 g kryst. Oxalsäure bezw. 588,8 g reines Eisen 109,6 g Mangan

Menge manganfreies Eisenoxyd, oder man giebt gleich beim Lösen der Probe etwa 0,5 g Eisenerz von bekanntem Mangangehalt, der später abzuziehen ist, hinzu. Nachdem man sich mit Ferridcyankalium mittels einer Tupfprobe von der Abwesenheit von Eisenoxydul überzeugt und wenn nöthig nochmals mit Kaliumchlorat oxydirt hat (an Stelle des Kaliumchlorats kann auch Baryum- oder Wasserstoffsuperoxyd verwandt werden), kocht man nochmals kurze Zeit auf, um etwa noch vorhandenes Manganoxyd in Oxydul überzuführen, und giebt dann in Wasser fein aufgeschlämmtes Zinkoxyd (indifferent gegen Kaliumpermanganat: Zinc. oxyd. v. sicc. par. bei Luftzutritt unter Umrühren gut ausgeglüht) in kleinen Portionen unter jedesmaligem guten Umschütteln hinzu, bis eben alles Eisenoxyd ausgefällt ist. Dieser Punkt markirt sich dadurch, dass der Niederschlag plötzlich gerinnt. Obschon alsdann die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch bräunlich gefärbt erscheint, so wird dieselbe doch in der Regel nach tüchtigem Umschütteln wasserklar. Wenn nicht, so fügt man vorsichtig in kleinen Portionen Zinkoxyd unter Umschütteln und Erwärmen zu, bis die Lösung wasserhell ist. Der Niederschlag darf nicht viel Zinkoxyd enthalten, also nicht hell gefärbt erscheinen, sondern er muss die dunkelbraune Farbe des Eisenoxydhydrates besitzen. Ein geringer Ueberschuss von Zinkoxyd (namentlich in kompakten Stückchen) beeinflusst das Resultat nicht, ein grösserer aber führt zu einem zu niedrigen Ergebniss. Ausserdem ist die Flüssigkeit milchig getrübt, und in dieser lässt sich die Endreaktion schlecht beurtheilen. Die Trübung nimmt man durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Erwärmen und Umschütteln weg. Man bringt alsdann das Volumen der Flüssigkeit auf ca. 400 ccm (welches bei allen Titrationen annähernd eingehalten wird), erwärmt auf ca. 80° und lässt nun schrittweise zur Vorprobe No. 1 so lange je 5 ccm Titerlösung z. B. $5 \times 5 = 25$ ccm zufliessen, bis dieselbe nach wiederholtem Umschütteln geröthet bleibt. Man nimmt dann Vorprobe No. 2, setzt auf einmal 20 ccm und dann schrittweise je 1 ccm hinzu, bis ebenfalls bleibende Röthung eingetreten ist, z. B. bei 23 ccm. Zu der maassgebenden Probe No. 3 lässt man sofort 22 ccm Titerlösung fliessen und titrirt alsdann mit je 0,2 ccm zu Ende, bis die Flüssigkeit die Röthung angenommen hat, welche 0,1 ccm in 400 ccm Wasser erzeugt, und welche man sich bei jeder neuen Titerlösung einprägt, indem man 400 ccm Wasser mit 0,1 ccm derselben färbt. Die Nüance der Färbung ist zwar in Wasser etwas verschieden von der der Probe, doch lässt sich bei einiger Uebung die Intensität der Färbung leicht beurtheilen. Hat man bei Probe No. 3 22,6 ccm bis zur erforderlichen Röthung verbraucht, so werden 22,5 ccm der Rechnung zu Grunde gelegt.

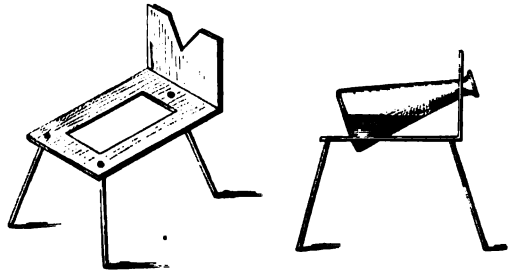
Nach jedesmaligem Zusatze von Titerflüssigkeit und nachfolgendem

Umschütteln lässt man den Niederschlag ein wenig, d. h. nur so viel absitzen, dass man die Farbe der überstehenden Flüssigkeit beurtheilen kann. Das Absetzen geht besonders rasch vor sich, wenn man den Kolben in einem Stuhl von der in Fig. 5 abgebildeten Gestalt schräg legt.

Die Ausführung dreier Proben ist nur dann erforderlich, wenn der Mangangehalt ganz unbekannt ist. Kennt man die Grenzen, in denen er sich bewegen kann, so genügen deren zwei, und man geht sofort um nur je 1 ccm vorwärts. (Bei Betriebsproben mit bekannten Erzen genügt unter Umständen sogar nur eine Probe.) Wenn das Verfahren auch umständlich erscheint, so führt es doch rasch zum Ziele.

Diejenigen Metalle, welche neben dem Eisen in den Erzen vorkommen, beeinflussen das Ergebniss der Titration entweder gar nicht oder nicht erheblich, da sie meist in nur geringen Mengen vorhanden sind.

Fig. 5.



Kupfer wird durch Zinkoxyd vollständig als Oxydhydrat gefällt und ist somit ohne Einfluss. Nickel und Blei erhöhen das Resultat, wenn sie in grösseren Mengen vorhanden sind. Blei muss deshalb vorher aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder mit Nickel und Kobalt zusammen abgeschieden werden.

Kobalt und Chrom erhöhen das Resultat, auch wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind. Zur Abscheidung des Kobalts (Nickels, Bleies) übersättigt man die salzsaure Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, säuert wieder mit Salzsäure an, filtrirt, wobei Schwefelkobalt (-Nickel und -Blei) zurückbleiben, verjagt den Schwefelwasserstoff, oxydirt mit Kaliumchlorat, fällt mit Zinkoxyd und titrirt.

Zur Abscheidung des Chroms fällt man das Mangan zunächst nach der Chloratmethode aus, löst den gewaschenen Manganniederschlag in Salzsäure, kocht, neutralisirt mit Zinkoxyd und titrirt.

Wolfram bleibt als Wolframsäure bei dem Rückstand und wird abfiltrirt.

Low[1]) löst 0,5 g Erz in 10 ccm Salzsäure oder Königswasser, dampft

[1]) Journ. of anal. and appl. Ch. **6**, 663. St. u. E. **18**, 608.

nahezu ab, setzt 75 ccm heisses Wasser und Zinkoxydüberschuss und nach kurzem Aufkochen je nach dem Mangangehalte 25—50 ccm Bromwasser zu, kocht den Ueberschuss weg, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, bringt den Niederschlag in das Fällungsgefäss zurück, löst ihn unter Erhitzen in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 9) und einem Ueberschusse von Oxalsäure oder Ferroammoniumsulfat, verdünnt mit heissem Wasser und titrirt mit Kaliumpermanganat zurück.

Särnström[1]) sowohl als Schöffel und Donath[2]) titriren das Manganoxydul nicht in saurer Lösung wie Wolff, sondern in alkalischer. Die letzteren lösen die Probesubstanz in Salzsäure, oxydiren, dampfen überschüssige Säure weg, verdünnen und fällen die auf ein bestimmtes Volumen gebrachte Probelösung in eine Bürette. In einem Becherglase wird dann eine gegen Chamäleon neutrale verdünnte Natriumkarbonatlösung mit so viel titrirtem Chamäleon versetzt, dass dasselbe ausreicht, um wenigstens ein Drittel des in der Probelösung enthaltenen Manganoxyduls zu oxydiren. Lässt man die letztere in die heisse alkalische Flüssigkeit tropfen, so fallen Eisenoxyd und Thonerde als Hydrat, Manganoxydul als Karbonat aus; letzteres wird durch das Permanganat sofort in Superoxyd umgewandelt. Bei Eintritt der Entfärbung wird abgelesen und aus der verbrauchten Menge Probelösung der Gehalt des Ganzen berechnet. Diese Methode ist bequem ausführbar, hat aber einen von C. Anger nachgewiesenen Fehler; sie giebt um so niedrigere Resultate, je grösser der Eisengehalt der Probesubstanz ist, wahrscheinlich weil die ausfallenden Oxydhydrate geringe Mengen Mangankarbonat umhüllen und der Oxydation entziehen.

C. Meinecke[3]) löst die Probesubstanz in Salzsäure, oxydirt mit Kaliumchlorat, verjagt das überschüssige Chlor und neutralisirt mit Zinkoxyd, sodass das Eisenoxyd eben ausgefallen ist. Unterdess hat er in einem 500 ccm-Kolben 50—60 ccm Zinkvitriollösung (1 : 2) mit einer zur Fällung des Manganoxydules mehr als ausreichenden Menge titrirter Chamäleonlösung gemischt, in welche jetzt die Probelösung in mehreren Absätzen und unter fortwährendem Umschwenken eingetragen wird. Nach dem Auffüllen bis zur Marke und gehörigem Umschütteln filtrirt er durch ein trockenes Asbestfilter in ein trockenes Becherglas, misst 250 ccm (entsprechend der Hälfte der angewendeten Probesubstanz) des Filtrates ab, giebt 25 ccm Antimonchlorürlösung (15 g Sb_2O_3 in 300 ccm HCl von 1,19 spec. Gew. gelöst und auf 1 l verdünnt) sowie 35 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hinzu und titrirt mit Chamäleon bis zur

[1]) St. u. E. 4, 127.

[2]) St. u. E. 8, 374.

[3]) Bericht der amtl. Versuchsstation von Dr. Schmidt, Wiesbaden 1885 und St. u. E. 6, 164.

Rosafärbung. Anstatt des Antimonchlorürs kann auch Ferrosulfat (100 g Eisenvitriol mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure und Wasser auf 2 l gebracht) verwendet werden.

Durch die Titration erfahren wir, da das Verhältniss zwischen Chamäleonlösung und Antimonchlorür oder Ferrosulfat vorher festgestellt wurde, wieviel von der zur Fällung verwendeten Chamäleonlösung überschüssig war bezw. wieviel verbraucht ist.

Schöffel und Donath[1]), welche eine ganz ähnliche Methode wie die vor beschriebene ausarbeiteten, gelangten zu dem Ergebnisse, dass die Titration ebenso gut wie bei der Wolff'schen Methode ohne vorhergehende Filtration, also in Gegenwart sowohl des Eisenoxyd- als des Mangansuperoxydniederschlags, auszuführen sei; sie nehmen aber das Rücktitriren des Chamäleons mit arseniger Säure vor und zwar, da sowohl in saurer als in basischer Lösung die Ergebnisse nicht genau ausfallen, in neutraler Lösung, welche dadurch erhalten wird, dass man der zu titrirenden Flüssigkeit unmittelbar vor dem Einfliessenlassen der arsenigen Säure etwas aufgeschlämmtes Zinkoxyd zusetzt, welches die freiwerdende Salzsäure sofort wegnimmt.

Zahlreiche Methoden erfordern eine vorausgehende Abscheidung des Mangans als Mangansuperoxyd, welches dann entweder mit Ferrosulfat oder mit Oxalsäure reducirt, in Schwefelsäure gelöst und durch Rücktitriren des nicht verbrauchten titrirten Reduktionsmittels bestimmt wird. Hierher gehört das Chloratverfahren von Hampe[2]) und Ukena[3]), sowie dessen Abänderung von Norris[4]); da es sich aber für Eisen besser eignet als für Erze, ist es unter dem betreffenden Abschnitt beschrieben. Myhlertz[5]) schmilzt das Erz oxydirend mit Soda und Salpeter, reducirt die Uebermangansäure mit Alkohol, das Superoxyd mit Ferrosulfat und titrirt mit Kaliumbichromat zurück. Moore[6]) wandelt das Mangan in violett gefärbtes Maganimetaphosphat um und titrirt mit Ferrosulfat bis zur Entfärbung. Blum[7]) titrirt in Weinsteinsäure enthaltender ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Eisen und Chlorammonium mit Ferrocyankalium und fällt damit alles Mangan als Manganammoniumferrocyanür. Als Indikator dient die Tupfprobe mit Essigsäure, welche mit der Titerflüssigkeit Blaufärbung hervorruft.

---

[1]) St. u. E. **7**, 30.
[2]) Chem.-Z. **7**, 73; **9**, 1478.
[3]) St. u. E. **11**, 381.
[4]) Journ. of anal. and appl. Ch. **13**, 430.
[5]) Journ. of anal. and. appl. Ch. **12**, 267.
[6]) Chem. News **64**, 66.
[7]) Z. f. anal. Ch. **30**, 284.

Chrom. Hat man auf eine der oben unter Gewichtsanalyse angegebenen Weisen eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumchromat hergestellt, so filtrirt man sie vom Rückstande oder dem Niederschlage der anderen Oxyde ab, wäscht aus, füllt auf 250 ccm auf und titrirt einen bestimmten Theil davon mit Ferroammoniumsulfat (s. a. unter Eisen).

Schwefel. Nach Lunge[1]) ist für Kiesabbrände folgendes von Watson herrührendes Verfahren zweckmässig zu verwenden: Man mischt etwa 3,2 g Abbrände mit 2,0 g Natriumbikarbonat von bekanntem Titer innigst im Nickeltiegel von etwa 20 g Inhalt und erhitzt zunächst 10 — 15 Minuten so, dass die Flamme nur mit ihrer Spitze den Tiegelboden berührt und nur das Bikarbonat zersetzt wird, dann 20 Minuten mit starker Flamme, so dass die Masse bis oben hin vollkommen glüht. Ein Schmelzen, das bei Nickeltiegeln nicht leicht eintritt, muss unbedingt vermieden werden. Um mechanische Verluste auszuschliessen, ist der Tiegel während des Erhitzens geschlossen zu halten und jedes Umrühren zu unterlassen. Die nach dem Erkalten in eine Porzellanschale entleerte Masse ist bei richtig geleiteter Erhitzung schwarz und porös; bei zu gelindem Glühen bildet sie einen glasharten, schwarzen, kaum löslichen Kuchen. Man kocht mit Wasser aus, setzt eine nöthigenfalls mit Methylorange und Salzsäure genau neutralisirte, koncentrirte Kochsalzlösung zu (um ein klares Filtrat zu erhalten) und filtrirt durch ein mit Kochsalzlösung angefeuchtetes Filter, wobei man den Niederschlag aufwirbelt, damit sich die Poren des Filters gleich verstopfen. Läuft trotzdem das Filtrat grünlich gefärbt durch, so giesst man es wieder auf. Man setzt das Aufkochen mehrmals fort, wäscht mit verdünnter Kochsalzlösung aus und titrirt die vereinigten Filtrate mit $^1/_5$-normaler Salzsäure zurück mit möglichst schwacher Färbung durch den Indikator.

c) Trockene Proben.

Die Proben auf trockenem Wege sind bei weitem nicht so genau, wie die analytischen Bestimmungen auf nassem Wege. Deshalb werden auch die meisten der trockenen Eisenproben, wie sie sich noch vielfach in Büchern verzeichnet finden, kaum mehr in der Praxis angewendet. Die einzige trockene Probe, welche bei der Prüfung von Eisenerzen allenfalls noch Anwendung findet, ist die deutsche Eisenprobe. Diese ahmt den im Hochofen vor sich gehenden Process im kleinen Maassstabe nach. Man schmilzt in Tiegeln mit Kohlefutter das mit geeigneten Zuschlägen vermischte Eisenerz und wägt den erhaltenen Eisenkönig. Da letzterer gerade so wie beim Hochofenprocess Kohlenstoff und gewöhn-

[1]) Z. f. angew. Ch. 1892, 447. Vgl. Bd. I S. 261.

lich Silicium, Mangan u. s. w. enthält, so bekommt man durch das Gewicht des Königs einen unmittelbaren Anhalt für das im Hochofen zu erwartende Ausbringen an Roheisen. Zugleich erhält man, falls man nur die auch im Hochofen angewendeten Zuschläge nimmt, im Voraus eine richtige Vorstellung über den Grad der Schmelzbarkeit eines Eisenerzes. In der Regel wird man auf Grund der Analyse die geeigneten Mischungsverhältnisse desselben mit den Zuschlägen stöchiometrisch berechnen und das Verhalten dieser Mischung prüfen. Wie man also sieht, kann diese Probe dem Hüttenmann von grossem Nutzen sein; sie wird deshalb in einzelnen Ländern, z. B. in Schweden, noch häufig ausgeführt.

Eine andere, erst in den letzten Jahren dem Arbeitsgebiete des Eisenhüttenlaboratoriums zugewachsene Untersuchung ist die der Eisenerze auf Reducirbarkeit. Diese Eigenschaft der Erze ist für das Zugutemachen so wichtig, dass die Ausarbeitung eines Verfahrens, sie zahlenmässig festzustellen, welcher sich Wiborgh[1]) unterzogen hat, als ein recht verdienstvolles Werk anerkannt werden muss.

Die deutsche Eisenprobe. Was die Art und Menge der Zuschläge betrifft, so richten sich dieselben nach der jeweiligen Natur des Eisenerzes und lassen sich auf Grund der Analyse (Bestimmung der Gangart etc. des Erzes) leicht wählen und der Menge nach berechnen. Als Zuschlag gebraucht man am besten Kalkstein in Form von Kreide oder Marmor und Flussspath. Borax wendet man in der Regel nicht an, weil er sehr leichtflüssig und geeignet ist, Eisen zu verschlacken. Nur bei Thoneisensteinen oder sehr thonerdereichen Eisenerzen findet Borax zur Verflüssigung der sonst sehr strengflüssigen Schlacken Anwendung. Thon und Quarz werden als Zuschläge ebenfalls angewendet. In Clausthal beschickt man nach Kerl reiche Erze mit wenig schlackenbildenden Bestandtheilen mit 10 % Flussspath, 10 % Kreide und 15 bis 20 % Thon; kalkige Erze mit 15—20 % Thon, 20—40 % Quarz und bei Anwesenheit grösserer Mengen Magnesia noch mit 10 % Kreide. Thonige Erze werden mit 20—25 % Kreide, 25 % Flussspath, kieselige mit 20 % Kreide, mit 25 % Flussspath und 2—3 % Thon, Eisenfrischschlacken mit 15—20 % Kreide, 15—20 % Flussspath und 5—10 % Thon beschickt. Nach Balling erhält man bei Anwendung einer gleichen oder nahezu gleichen Gewichtsmenge schlackengebender Bestandtheile und Erz die besten Ergebnisse, und es zeigen die so angestellten Proben bei Abfall von lichten, steinigen oder emailartigen, mitunter schneeweissen Schlacken nie über ½ % Differenz. Balling wendet auf 100 Th. Roth- oder Brauneisenstein 50 Th. Flussspath und 50 Th. weissen Marmor an. Bei Thoneisensteinen oder überhaupt bei thonerdereichen Eisenerzen fügt er aus dem schon angegebenen Grunde 10—20 Th. Borax hinzu.

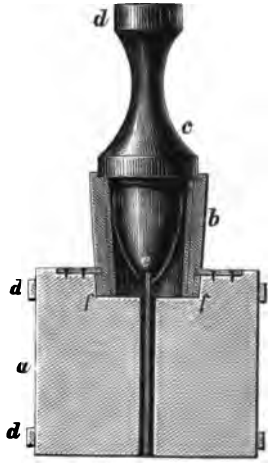
[1]) Jern. Kont. Annal. **52**, 280. St. u. E. **17**, 804.

Als Schmelzgefässe verwendet man zweckmässig sogenannte Tutten. Es sind dies hessische Tiegel mit Fuss (Fig. 6), welche im Lichten 45 mm weit, 55 mm hoch, mit Fuss 90 mm hoch sind. Billiger natürlich ist es, wenn man sich die Tiegel selbst herstellt, was auf folgende Weise geschieht.

Fig. 6.

In einen runden oder viereckigen Holzblock *a* (Fig. 7) von etwa 250 mm Höhe und 200 mm Durchmesser oder Seitenlänge, welcher in der Mitte einen kreisrunden, etwa 25 mm tiefen und am Boden mit Blech gefütterten Ausschnitt von etwa 100 mm Durchmesser hat, ausserdem in der Mitte senkrecht durchbohrt ist, passt ein eiserner, innen glatt ausgedrehter und nach unten zu etwas konisch verlaufender Ring *b*, die Nonne, welcher aussen mit Blei umgossen ist. In dem Bleimantel sind zwei einander gegenüberliegende Führungen *f* ausgeschnitten, in welche zwei an den Holzblock befestigte eiserne Vorsprünge eingreifen, um die eingesetzte Nonne, nachdem sie etwas gedreht wurde, in dem vertieften Ausschnitte festzuhalten. Der Stempel *c*, der Mönch, ist aus Holz glatt gedreht und erhält einen an 100 mm langen Leitdorn *e* von starkem Drath, um den Stempel immer centrisch in die Nonne einzutreiben. Bei Anfertigung der Tiegel werden zuerst alle Bestandtheile der Tiegelform wohl gereinigt, Mönch und Nonne etwas eingeölt, sodann die Nonne eingesetzt, zu etwa $^3/_4$ mit feuerfester Thonmasse (1 Raumtheil ungebrannter feuerfester Thon und 2 Raumtheile Chamotte) gefüllt, der Mönch aufgesetzt und mittels nicht zu starker Hammerschläge unter steter Drehung um seine Achse eingetrieben. Sobald der Mönch festsitzt und nicht tiefer eindringt, wird er unter Drehen herausgezogen, die im Boden von dem Leitdorn gelassene Oeffnung verstopft und verschmiert, die Nonne herausgehoben, die vorstehenden Ränder der Thonmasse abgeschnitten, die Nonne dann umgestürzt und der fertige Tiegel am besten mit einem runden Holze, welches ziemlich knapp in die untere Oeffnung der Nonne passt, vorsichtig herausgedrückt.

Fig. 7.



Der Mönch *c* ist an seinem oberen Theile, wo er die Hammerschläge erhält, sowie auch der Holzblock mit eisernen Reifen *d* armirt; der Hammer, mit welchem der Mönch eingetrieben wird, ist von Holz. Das Schlagen der Tiegel geschieht auf einem grossen Holzblock. Man fertigt

eine grössere Anzahl Tiegel auf einmal, welche langsam getrocknet und sodann gebrannt werden. Der feuerfeste Thon wird mit wenig Wasser so angemacht, dass er sich ballen lässt, ohne auf der Hand Feuchtigkeit zu hinterlassen.

Die ausgebrannten Tiegel werden dann gefüttert. Als Futter verwendet man fein gesiebtes Holzkohlen- oder Kokspulver, das mit dünnem Leimwasser oder verdünnter Melasse derart angefeuchtet oder durchgearbeitet wird, dass es nicht mehr Feuchtigkeit enthält, als die zur Anfertigung der Tiegel dienende Masse. Mit der Kohle wird der gebrannte Tiegel lose angefüllt, unter Drehen ein kleiner, hölzerner Mönch eingedrückt und ebenso wieder herausgezogen. Das Futter lässt man an der Luft trocknen. Es muss innen glatt sein und darf keine Sprünge zeigen. Die Tiegel selbst dürfen weder schmelzen noch springen. — Auch kleinere Graphittiegel können derart gefüttert und zur deutschen Eisenprobe verwendet werden. Für Möllerproben nimmt man grosse ausgefütterte Graphittiegel, da die Anfertigung grösserer feuerfester Tiegel schwieriger ist. Die (8—10 mm starken) Deckel zum Bedecken der Tiegel und die „Käse", d. h. die Untersätze der Tiegel werden aus feuerfestem Material in kleinen Kästchen wie Ziegel gestrichen. Die Käse seien unten breiter als oben und etwa 75 mm hoch.

Die Ausführung der Probe erfolgt nach Balling (Die Probirkunde. Braunschweig, Vieweg) in folgender Weise: 3—5 g gepulvertes und gesiebtes, bei 110° getrocknetes Erz wird abgewogen, mit den ebenfalls gewogenen Zuschlägen auf Glanzpapier mit einem Glasstab oder in einer Mengkapsel mit dem Mengspatel gemengt und das Gemenge in den ausgefütterten Kohletiegel gefüllt; etwa am Papier Haftengebliebenes wird mit einem etwas steifen, kleineren Pinsel nachgekehrt. Man muss Acht haben, dass nichts an den Innenwänden des Tiegelfutters haften bleibe; geschieht dieses, so muss es mit einer Federfahne hinabgekehrt werden. Als Decke giebt man etwas weniges von den Flüssen, die man beigemengt hat, zu welchem Zwecke man einen kleinen Theil der abgewogenen Flüsse zurückbehält; dies hat den Zweck, zu vermeiden, dass Roheisentheilchen oben hängen bleiben, indem sie von der darüber befindlichen schmelzenden Schlackendecke abgewaschen werden. Auf diese Flussdecke giebt man Kohlenpulver und setzt einen Pfropf darauf, der aus Holzkohle geschnitten ist und in welchen man, um Irrungen zu vermeiden, die Probenummer eingeritzt hat. Hierauf lutirt man den Thondeckel an, setzt den Tiegel auf den Untersatz, befestigt ihn daran mit feuerfestem Thon und stellt die so vorbereitete Probe in den Windofen (oder Sefström'schen Gebläseofen). Nach dem Eintragen der Tiegel wird von oben angefeuert, indem man zuerst den Ofenschacht mit kalten Kohlen füllt und brennende Kohlen oben aufgiebt; man sorge

für nicht zu kleine Kohlen, damit sich dieselben nicht zu dicht legen und die vollständige Verbrennung nicht beeinträchtigt werde. Man schliesst sodann den Ofen und lässt das Feuer sich nach unten verbreiten. Ein Hauptaugenmerk hat man darauf zu richten, dass die Temperatur nicht allzu rasch sich erhöht. Denn in diesem Falle würden die Zuschläge früher schmelzen als das oxydirte Eisen Zeit gehabt hat sich zu reduciren. Die Reduktion des Eisens beginnt bei 650 bis 700°, die Kohlung bei etwa 1000° und das Schmelzen des gekohlten Eisens bei 1200°.

Man steigert die Temperatur von 10 zu 10 Minuten entweder durch stärkeres Ziehen des Blasebalges oder durch allmählich weiteres Oeffnen des Zugschiebers etwa eine halbe Stunde hindurch und erhitzt schliesslich durch 15—20 Minuten bis zur völligen Weissglut; während des Schmelzens werden Kohlen nach Bedarf nachgetragen. Nach beendetem Schmelzen, welches vom Einsetzen an gerechnet 1—1¼ Stunde dauert, und nachdem die Kohlen niedergegangen sind, ist es am zweckmässigsten, die Tiegel mit einer Zange herauszuheben, etwas aufzustossen, um die reducirten Eisentheilchen durch die Schlacke hindurchsinken zu machen und zu einem Könige zu vereinigen und dann erkalten zu lassen. Lässt man die Tiegel im Ofen erkalten, so findet man stets mehrere kleine Eisenkügelchen in der Schlacke vertheilt; auch haften die Tiegel am Roste oder Boden des Ofens an.

Die erkalteten Tiegel werden aufgeschlagen, umgestürzt, die geschmolzenen Könige herausgenommen und in einem eisernen Mörser von der Schlacke getrennt; sind mehrere Eisenkügelchen vorhanden, so wird die Schlacke zerschlagen, die einzelnen grösseren Eisenkügelchen mit einer Pincette herausgesucht, sodann die Schlacke gepulvert und die kleinen Eisenflitter mit einem Magnet ausgezogen. Das erhaltene Eisen wird gewogen; Probe und Gegenprobe sollen von einander nicht über 1% abweichen. Erze, welche viel Hydratwasser, Kohlensäure oder Eisenoxydul enthalten, werden abgeröstet um auch eine Probe mit dem gerösteten Erze zu machen, welche Schlüsse wegen etwa nöthiger Abröstung des Erzes im Grossen vor dem Aufgeben in den Hochofen gestattet.

Bei leichtflüssiger Beschickung, bei einem Gehalte der Erze an Mangan, Schwefel, Phosphor und Arsen erhält man weisses, bei strengflüssiger kalkreicher Beschickung und anhaltend hoher Temperatur graues Roheisen, oft mit Graphitausscheidung auf dem Könige. Solches Roheisen ist siliciumhaltig und enthält umsomehr davon, je höher die angewendete Schmelztemperatur war. Die Probe ist gerathen, wenn Probe und Gegenprobe stimmen, der Bruch des Königs grau oder halbirt und feinkörnig, wenn der König rund, nicht eckig, die Schlacke licht und nicht grün

gefärbt, wenn sie glasig, steinig oder emailartig und gut geflossen, nicht blos gefrittet ist, und endlich keine oder nur wenig kleinere Eisenkügelchen eingeschlossen enthält. Grün gefärbte Schlacken enthalten Eisen verschlackt, gelbgrüne oder braune Schlacken Eisen und Mangan; schwarze Schlacken enthalten Schwefel oder Titan, graue Schlacken Thonerde oder Kohlenstoff.

Prüfung der Eisenerze auf Reducirbarkeit (nach Wiborgh; vgl. S. 44). Durch Kohlenoxyd reducirbare Erze werden bekanntlich als leicht reducibel, nur durch Kohlenstoff reducirbare als schwer reducibel bezeichnet. Die Reducirbarkeit hängt ab vom Sauerstoffgehalt und von der Dichte und zwar derart, dass sie zu ersterem in geradem, zu letzterer in umgekehrtem Verhältnisse steht. Hiernach reicht die chemische Analyse allein nicht aus zur Beurtheilung des wahren Werthes eines Erzes, sondern es ist noch nöthig zu wissen, wie leicht reducirbar die betr. Eisensauerstoffverbindung ist, aus welcher das Erz besteht. Die diesbezügliche Untersuchung zerfällt in die Reduktion des Erzes und in die chemische Analyse des Erzeugnisses.

Der Reduktionsapparat besteht aus einem cylindrischen Gaserzeuger (Fig. 8 und 9) von 0,25 m Durchmesser und 1,2 m Höhe, in den central ein eisernes Rohr von 50 mm lichtem Durchmesser eingehängt ist, innerhalb dessen die Erzproben von dem Kohlenoxydgas umspült werden. Als Brennstoff dient Holzkohle. Das Reduktionsrohr wird zum Schutze mit feuerfestem Thon umkleidet, den man durch Drahtwickelungen festhält; am oberen Ende sitzt eine Muffe mit Schieber und darüber ein engeres Rohr von 33 mm lichtem Durchmesser, beide zusammen 1,6 m lang und mit dem unteren Ende 250 mm vom Roste entfernt.

Das Reduktionsverfahren. 8—10 g des zerkleinerten Erzes (durch ein Sieb von 19 Maschen auf 1 qcm gegangen) werden in einer Kapsel aus Drahtgewebe von der aus Fig. 10 zu ersehenden Gestalt mit nierenförmigem Querschnitte (drei solcher Kapseln, die zur Verhinderung etwaiger Einwirkung des einen Erzes auf das andere durch Bleche getrennt sind, können gemeinsamer Behandlung unterliegen) an einem Draht in das Reduktionsrohr eingehängt, eine Stunde lang in der Höhe festgehalten, in welcher die Temperatur 400° beträgt, und dann eine weitere Stunde in dem untersten, heissesten Theile des Rohres belassen. Wiborgh fand im Reduktionsrohr folgende Temperaturen:

unter dem oberen Ende	Temperatur
500 mm	400°
900 -	525°
1200 -	700°
1500 -	800—880°

Das Gas enthält 3—3,5 % CO_2 und 32—30 % CO.

Nach erfolgter Reduktion müssen die Proben im Gasstrome erkalten.

Analyse des reducirten Erzes. Ein Theil der Eisenoxyde ist zu metallischem Eisen, ein anderer zu Glühoxyduloxyd Fe_6O_7 reducirt; ausserdem hat sich Kohlenstoff auf ihnen abgeschieden. Die Sauerstoffmenge, welche das Erz noch enthält, wird als der Oxydationsgrad des

Fig. 8.

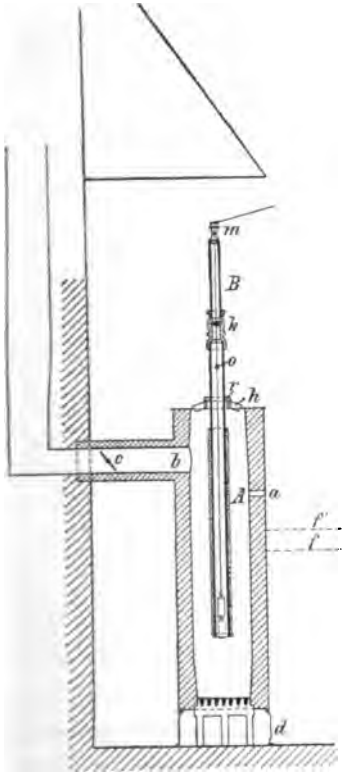


Fig. 9.

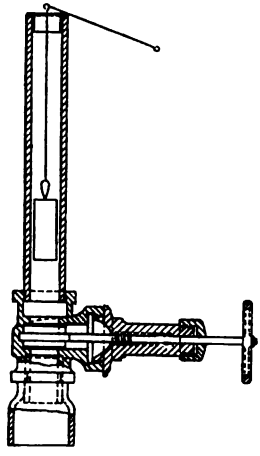


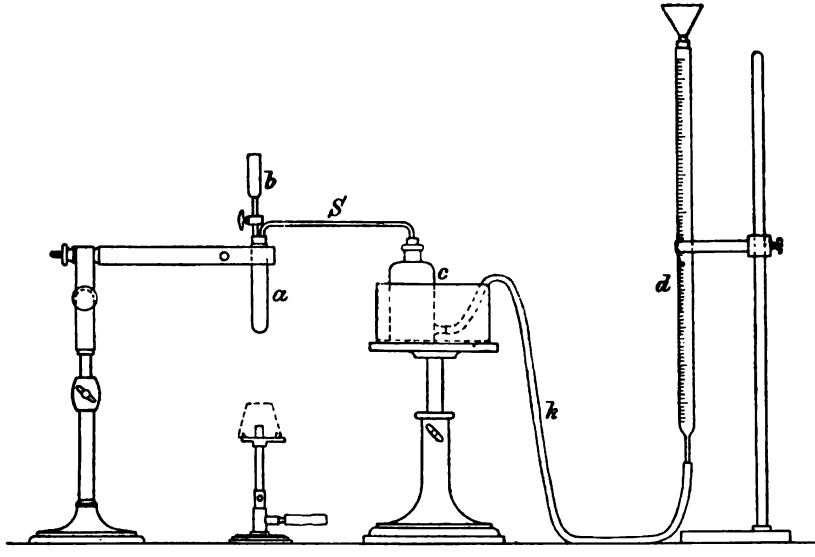
Fig. 10.

Eisens bezeichnet; man giebt ihn an im Verhältnisse zu dem Sauerstoffhöchstgehalt, den das Eisenoxyd besitzt. Folgende Bestimmungen sind auszuführen: 1. des Kohlenstoffgehaltes, 2. des gesammten Eisengehaltes, 3. des Gehaltes an metallischem Eisen, 4. des Oxydationsgrades.

1. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes erfolgt, wie weiter unten bei der Analyse des Eisens beschrieben, durch Oxydation mit Chromschwefelsäure.

2. Die Bestimmung des metallischen Eisens geschieht sehr einfach durch Messen des mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffes. Je nachdem, ob die Reduktion mehr oder weniger vollständig ist, wird 0,2 bis 1 g Erz eingewogen, in einen Probircylinder *a* (Fig. 11) gebracht, mit einigen Kubikcentimetern Wasser übergossen; man verschliesst mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen, durch welchen ein Trichter *b* und ein Gasabführungsrohr *s* führen; letzteres verbindet den Reagircylinder mit der Wulff'schen Flasche *c*, von deren unterem Tubus der Kautschukschlauch *k* nach der Bürette *d* geführt ist. Flasche *c* hat etwa 200 ccm Inhalt und ist annähernd zu $^4/_5$ mit sehr verdünnter Kali-

Fig. 11.



lauge gefüllt behufs Absorption etwa entwickelter Kohlensäure. Ist der Probircylinder mit der Probe verschlossen, so wird er in einem Becherglase mit 20° warmem Wasser auf diese Ausgangstemperatur gebracht, durch Bewegen der Bürette in *c* Atmosphärendruck hergestellt und der Wasserstand in *d* abgelesen. Nachdem man sich durch Heben und Senken von *d* und abermaliges Ablesen überzeugt hat, dass der Apparat dicht ist, lässt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 8) aus Trichter *b* nach *a* fliessen, worauf die Lösung des Eisens beginnt. Nach einstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur erwärmt man vorsichtig bis zum Sieden, bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Während des Lösens wird die Bürette gesenkt, damit niemals erheblicher Ueber-

druck in *a* und *c* entsteht. Die Flasche *c* steht in einem Gefässe mit Wasser und wird auf möglichst gleich hoher Temperatur gehalten, *a* nach Beendigung der Lösung auf dieselbe Temperatur gebracht. Man stellt jetzt die Flüssigkeitsspiegel in *c* und *d* wieder auf gleiche Höhe ein, liest ab und ersieht aus dem Unterschiede die Menge des entwickelten Gases.

Nach der Gleichung

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

entwickelt 0,1 g Eisen 39,8 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck; das abgelesene Volumen ist auf das Normalvolumen zu reduciren und mit 39,8 zu dividiren; der Quotient ergiebt dann die Menge des zu Metall reducirten Eisens.

3. Den Gesammt-Eisengehalt ermittelt man im ursprünglichen sowohl als im reducirten Erze nach einem der oben beschriebenen maassanalytischen Verfahren.

4. Bestimmung des Oxydationsgrades. Man bestimmt zuerst im rohen Erze das Oxydul, dann im reducirten Erze die Summe des als Oxydul vorhandenen und des metallischen Eisens durch Titriren einer unter Ausschluss der Luft hergestellten Lösung, wie oben (S. 36) angegeben ist, und hat dann in den unter 2 bis 4 gewonnenen alle erforderlichen Daten, um den Oxydationsgrad des Erzes in beiden Zuständen zu berechnen.

Die höchste Oxydationsstufe, das Eisenoxyd, habe den Oxydationsgrad 100; dann ergeben sich für die niederen Oxyde folgende Oxydationsgrade:

Oxyd	$3Fe_2O_3 = Fe_6O_9$	100
Oxyduloxyd	$3Fe_2O_3 - O = Fe_6O_8$	88,9
Glühoxyduloxyd	$3Fe_2O_3 - 2O = Fe_6O_7$	77,8
Oxydul	$3Fe_2O_3 - 3O = Fe_6O_6$	66,7

Aus den Analysenergebnissen (Gesammt-Eisengehalt n %, Summe Eisen als Oxydul und als Metall vorhanden = m %, metallisches Eisen = r %) erhält man den gesuchten Oxydationsgrad nach folgenden Gleichungen:

$$\text{im rohen Erz: } n \cdot \frac{3}{2} : (n-m)\frac{3}{2} + m = 100 : x$$

$$\text{Oxydationsgrad } x = \left(1 - \frac{m}{3n}\right) 100;$$

$$\text{im reducirten Erz: } (n-r)\frac{3}{2} : (n-r)-(m-r)\frac{3}{2} + (m-r) = 100 : x$$

$$\text{Oxydationsgrad } x = \left(1 - \frac{m-r}{3(n-r)}\right) 100.$$

5. Bestimmung des Reduktionsgrades. Als Maass für die Reducirbarkeit, Reduktionsgrad, ist angenommen die Menge des ausreducirten Eisens, ausgedrückt in Procenten des gesammten Eisengehaltes im rohen Erz. Er wird aus den unter 3 und 2 gewonnenen Ergebnissen berechnet.

In dem Maasse, als durch Gas allein das Erz zu metallischem Eisen reducirt wird, ist es leicht reducirbar. Die beiden höheren Oxyde gehen erst in Glühoxyduloxyd über; nachdem diese Oxydationsstufe erreicht ist, entsteht metallisches Eisen, nicht aber Oxydul oder eine noch niedrigere Oxydationsstufe.

II. Analyse des Eisens.

Alle Eisensorten (Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen) enthalten neben Eisen jederzeit Kohlenstoff, Silicium und Mangan, von welchen drei Stoffen der Charakter der Legirung abhängt, sowie ferner Schwefel, Phosphor und Kupfer, Arsen und Titan als Verunreinigungen. In den meisten Fällen wird es auch möglich sein, Calcium, Magnesium, Aluminium, Kobalt, Blei, Antimon, Stickstoff u. s. w. in Spuren nachzuweisen; dieselben haben jedoch in den meist geringen vorkommenden Mengen keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Metalles, so dass ihre Bestimmung in der Technik selten erforderlich wird. Chrom und Wolfram, Nickel und Molybdän bilden jedoch wichtige Bestandtheile mancher Stahlsorten, sowie der zu ihrer Herstellung verwendeten Legirungen und erheischen deshalb Berücksichtigung. Da somit die Bestandtheile der Eisensorten in der Regel bekannt sind, so kommt man nur selten in die Lage, eine qualitative Untersuchung vornehmen zu müssen, es sei denn, dass es gilt, die Anwesenheit eines der vier zuletzt genannten Metalle oder Arsen und Titan nachzuweisen. Das Verfahren ist dann entweder aus dem oben über qualitative Untersuchung der Erze Gesagten zu entnehmen, oder es ist dasselbe wie bei der quantitativen Untersuchung, der wir uns sofort zuwenden können.

Quantitative Untersuchung.

Probenahme. Für schmiedbares Eisen und graues Roheisen gestaltet sich dieselbe sehr einfach, da man durch Bohren, Hobeln oder Abdrehen leicht Späne von genügender Feinheit herstellen lassen kann. Stehen Werkzeugmaschinen nicht zur Verfügung, so spannt man das Probestück in einen Schraubstock und erzeugt die Späne mittels der

Feile, wobei sie auf einem untergelegten Bogen reinen Papieres aufgefangen werden. Es ist darauf zu achten, dass die zu benutzende Feile gehörig hart, aber nicht spröde ist, damit sich nicht Theilchen ihrer Zähne der Probe beimischen. Sehr hartes Metall (weisses Roheisen und gehärteter Stahl) lassen sich zwar mit Hilfe äusserst harter Specialstahle ebenfalls zerkleinern; da derartige Werkzeuge aber nicht überall in Gebrauch sind, so schlägt man ebenso gut mit einem schweren Hammer von dem auf dem Ambos liegenden Stücke kleine Theilchen ab und zerstösst sie in einem Stahlmörser zu feinen, durch ein Sieb mit $^1/_2$ mm weiten Maschen gehenden Körnchen. Da Stahlblöcke nicht homogen sind, so können wirklich genaue Analysen nur dann erhalten werden, wenn erstere durch Schmieden oder Walzen auf kleinen Querschnitt gebracht sind. Auch Masseln grauen und weissen Roheisens sowie des Ferromangans zeigen verschiedene Zusammensetzung aussen und innen, weshalb die Stückchen und Späne von verschiedenen Stellen entnommen werden müssen. Die Zerkleinerung hat bis auf den bei den Erzen angegebenen Grad zu erfolgen und niemals dürfen beim Durchsieben grössere Stückchen zurückgelassen werden, sondern alles ist durchs Sieb zu treiben.

Da Späne von grauem Roheisen sich leicht von dem viel leichteren Graphitpulver trennen und in Folge dessen Unterschiede im Kohlenstoffgehalte bis zu 0,2 % auftreten können, so feuchtet man sie zweckmässig mit Alkohol an, schüttelt sie 5 Minuten lang tüchtig durcheinander, wobei der Graphit an den Eisentheilchen haftet, und nimmt vor dem Trocknen die einzelnen abzuwägenden Mengen aus der Masse. Eine wirklich genaue Durchschnittsprobe ist von grauem Roheisen überhaupt nicht zu erhalten, doch macht sich dieser Uebelstand hauptsächlich nur in Betreff des Kohlenstoffgehaltes geltend.

Silicium. a) Abdampfverfahren. Je nach dem Siliciumgehalte wägt man 1 g (von grauem Roheisen), 2 g (von Weisseisen und Bessemerflusseisen), oder 5 g (von Schweisseisen oder Thomasflusseisen) ein, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt, schmilzt den Rückstand mit Salpeter und Soda, löst in Salzsäure, dampft abermals zur Trockne, löst, filtrirt und glüht. Dieses umständliche Verfahren hat gute Ergebnisse, ist aber zeitraubend. Man hat es deshalb auf verschiedene Weise abzukürzen versucht, meist behufs Vermeidung des Aufschliessens und wiederholten Abdampfens, was erforderlich ist, da die Kieselsäure stets geringe Mengen Eisen zurückhält.

Vielfach erfolgt die Lösung in Salzsäure und die Oxydation mit Kaliumchlorat. Das Eindampfen geht dann zwar rascher vor sich als das der salpetersauren Lösung, man erleidet aber nach Blum[1]) Verluste

[1]) St. u. E. 6, 510.

durch Bildung von Chlorsilicium, so dass die Gehalte bis zu 0,02 % zu niedrig ausfallen.

Die Reinigung der Kieselsäure kann umgangen werden, wenn man sie nach der ersten Filtration glüht, wägt, unter Zusatz von ein paar Tropfen Schwefelsäure mit Fluorwasserstoff wegdampft, den Rückstand über dem Gebläse kräftig glüht und zurückwägt. Ist derselbe irgend erheblich, so wird er zweckmässig einige Male mit etwas Ammoniumkarbonat behandelt, um sicher sämmtliche Schwefelsäure auszutreiben.

b) Verfahren von Blum. Dieser empfiehlt[1]), zur Lösung Bromsalzsäure zu benutzen, nach dem Lösen unter Zusatz von Salmiak (die doppelte Menge des gelösten Eisens), der das Eintrocknen abkürzt, zur Trockne zu verdampfen, mit konc. Salzsäure aufzunehmen, zu filtriren, zuerst sorgfältig mit Wasser, dann mit Bromsalzsäure, wieder zweimal mit warmem Wasser, nochmals mit Bromsalzsäure und endlich mit heissem Wasser bis zu farblosem Ablaufen desselben auszuwaschen. Die geglühte Kieselsäure ist rein weiss und hinterlässt beim Wegdampfen mit Flusssäure keinen Rückstand. Die Verwendung von Bromsalzsäure zum Auswaschen dürfte die meisten Chemiker mit Recht von der Anwendung dieses Verfahrens zurückschrecken.

c) Verfahren von Brown (nach Ledebur). 1 g Eisen wird mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. so lange erhitzt, bis alles Lösliche sich gelöst hat. Alsdann setzt man 35—40 ccm im Verhältnisse von 1 : 4 verdünnter Schwefelsäure nach Ledebur, oder 25—30 ccm im Verhältnisse von 1 : 3 verdünnte Schwefelsäure nach Brown hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Sand- oder Wasserbade, bis die Salpetersäure verjagt ist. Zu der abgekühlten Flüssigkeit fügt man vorsichtig 40—50 ccm Wasser, erwärmt bis zur völligen Lösung des weissen Eisensalzes und filtrirt heiss. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, bis im ablaufenden Waschwasser kein Eisenoxyd mehr nachweisbar ist. Alsdann wäscht man etwa vier Mal mit heisser Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und schliesslich wieder mit heissem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salzsäure. Das getrocknete Filter wird im Platintiegel geglüht, bis die Kieselsäure rein weiss erscheint, was bei Untersuchung von graphitreichem Roheisen 2—3 Stunden zu dauern pflegt.

Diese Brown'sche Methode wendet man nur dann an, wenn man in der betreffenden Probe lediglich das Silicium bestimmen und deshalb auf das Filtrat verzichten will; sie ist aber sehr zu empfehlen.

Nach Strick[2]) führt man diese Methode auf englischen Eisenwerken in folgender vereinfachten Weise aus: Das Eisen wird in ver-

[1]) St. u. E. **5**, 594.
[2]) St. u. E. **6**, 510.

dünnter Schwefelsäure gelöst und im Becherglas eingedampft, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, was durch Auflegen eines kalten Uhrglases zu erkennen ist. Man verdünnt dann vorsichtig, löst unter Erwärmen das Eisensulfat, filtrirt und glüht. Den beschriebenen Methoden wird von manchen Seiten der Vorwurf gemacht, dass sie unrichtige Ergebnisse haben, weil nach ihnen nicht nur das Silicium gefunden werde, sondern auch die in der eingeschlossenen Schlacke enthaltene Kieselsäure; dieser Vorwurf ist jedoch nur für wissenschaftliche Untersuchungen von Belang, nicht aber für technische. F. Watts[1]) empfiehlt deshalb für erstere die Verflüchtigung des Eisens und des Siliciums im Chlorstrom, Auffangen der Dämpfe von $SiCl_4$ in Wasser, Abdampfen, Glühen und Wägen. Diese Methode wird richtige Ergebnisse haben, wenn sie unter Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaassregeln von geübten Chemikern ausgeführt wird; sie ist jedoch ganz unbrauchbar für die Laboratoriumsgehilfen, denen die Siliciumbestimmungen auszuführen in der Regel überlassen wird.

Titan. Aus titanhaltigen Erzen gelangt das Element auch in das Roheisen; in den schmiedbaren Eisenarten findet es sich dagegen nicht mehr, es sei denn in absichtlich erzeugten Titaneisenlegirungen, welche aber bislang irgend welche Bedeutung nicht erlangt haben.

Der ältere Weg der Abscheidung von Titansäure besteht in anhaltendem Kochen einer schwefelsauren Lösung.

Man löst 5—10 g Roheisen in Salzsäure, dampft scharf zur Trockne, nimmt mit Säure und Wasser auf, filtrirt, glüht den Rückstand, verjagt die Kieselsäure mit Flusssäure und etwas Schwefelsäure, schmilzt den verbliebenen Rückstand mit Kaliumbisulfat und bringt die Schmelze mit kaltem Wasser in Lösung. Die Eisenlösung wird mit Schwefelsäure versetzt, bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingedampft, mit Wasser gelöst, durch schweflige Säure oder Natriumbisulfit reducirt, mit Natriumkarbonat neutralisirt, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, und nun 2 Stunden im bedeckten Becherglas unter Ersatz des verdampfenden Wassers und der schwefligen Säure gekocht. Titansäure, Phosphorsäure und etwas Eisen fällt aus; man filtrirt ab, prüft das Filtrat durch weiteres Kochen auf Titansäure, schmilzt den Niederschlag mit Salpeter und Soda, behandelt mit Wasser, wobei Natriumphosphat gelöst wird, während Natriumtitanat und Eisenoxyd zurückbleiben. Man filtrirt, löst den Rückstand in Schwefelsäure, reducirt mit schwefliger Säure und kocht von Neuem. Die jetzt rein weiss niederfallende Titansäure wird abfiltrirt, geglüht und gewogen.

Nach Baskerville[2]) fällt jedoch Titansäure auch aus einer neu-

[1]) St. u. E. **2**, 444.

[2]) J. Amer. Chem. Soc. **16**, 427.

tralen Eisenchloridlösung, wenn sie mit schwefliger Säure reducirt und gekocht wird. Die Ueberführung in Sulfat wäre demnach überflüssig.

Nach Ledebur's[1]) Beobachtungen verhindert viel Eisenchlorid die Fällung der Titansäure durch Kochen und verursacht sogar, dass beim Aufnehmen des Trockenrückstandes mit koncentrirter Salzsäure die Titansäure wieder in Lösung geht. Er entfernt deshalb, nachdem die Kieselsäure abgeschieden ist, das Eisenchlorid durch zweimaliges Ausschütteln der stark eingedampften Eisenlösung mit Aether (s. o. S. 10—12), vereinigt die eisenarmen Lösungen, in denen sich Titansäure zum Theil schon flockig ausgeschieden hat, macht diese durch Eindampfen zur Trockne unlöslich, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Titansäure ab, wäscht aus, glüht und wägt sie. Die früher sehr umständliche Abscheidung wird hiernach sehr viel einfacher.

Ferrotitan kann nur durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden und wird dann behandelt wie Eisen.

Auf kolorimetrischem Wege kann man Titansäure in schwefelsaurer eisenfreier Lösung bestimmen, wenn man mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd eine schön orangegelbe Färbung hervorruft. Man stellt sich eine Titanlösung her, welche in 1 ccm genau 1 mg Titansäure enthält. Eine gemessene Menge hiervon wird mit gleich viel Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so dass jetzt 1 ccm genau 0,5 mg Titansäure enthält. Mit dieser Normallösung vergleicht man die zu prüfende Flüssigkeit. Schneider[2]) benutzt die nach Fällung des Eisens mit Schwefelammonium durch Eindampfen zur Trockne, Schmelzen des Rückstandes mit Natriumkarbonat und Lösen in Schwefelsäure (s. u. Schneider's Verfahren zur Bestimmung des Aluminiums) erhaltene Flüssigkeit vor dem Ausfällen der Thonerde.

Kohlenstoff. Den Kohlenstoff kennen wir im Eisen bekanntlich bislang in vier Abarten, von denen zwei, der krystallinische Graphit und die amorphe Temperkohle, als freie Körper dem Eisen eingelagert, die beiden anderen an Eisen gebunden vorhanden sind, und zwar theils in fest bestimmter chemischer Bindung als Karbidkohle, theils in Legirung mit dem Eisen als Härtungskohle. In der Regel begnügt man sich mit der Bestimmung des Gesammtkohlenstoffgehaltes, doch giebt es auch Verfahren zur Einzelbestimmung des Graphites oder der Temperkohle bezw. beider zusammen (nicht aber nebeneinander), sowie der Karbidkohle; die Härtungskohle kann nur aus der Differenz berechnet werden.

Die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes erfolgt entweder

[1]) St. u. E. **14**, 810.

[2]) Oesterr. Z. **40**, 471.

durch unmittelbare Verbrennung des Eisens mit dem Kohlenstoffe auf trockenem oder auf nassem Wege oder durch vorgängige Trennung des Eisens mittels Lösung oder Verflüchtigung und Oxydation des Kohlenstoffes im Lösungsrückstande. In der Regel kommt der Kohlenstoff als Kohlensäure zur Wägung oder Messung; selten wird er durch Farbenvergleichung festgestellt.

a) Unmittelbare Verbrennung des Eisens auf trockenem Wege. Als Oxydationsmittel dient entweder freier Sauerstoff allein (Verfahren von Berzelius) oder dieser unter Mitwirkung oxydirender Reagentien, wie Gemenge von Bleichromat und Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat (Regnault, Blair) oder Kupferoxyd (Kudernatsch).

Man bringt das äusserst fein zertheilte Eisen in einem Platin- oder Porzellanschiffchen in das mit Kupferoxyd beschickte Porzellanrohr eines grossen Verbrennungsofens, welches vorher auf seine ganze im Ofen liegende Länge vorsichtig angeheizt war. Vor dem Rohre befinden sich der Lufttrocken- und -Reinigungsapparat sowie der Sauerstoff- und der Luftbehälter, hinter dem Rohre ein Trockenrohr, der Kaliapparat und ein zweites Trockenrohr. Hat man sich von der Dichte aller Verbindungsstellen überzeugt, so erhitzt man das Rohr auf helle Rothglut, lässt zunächst einen Luftstrom und wenn die Entwickelung von Kohlensäure begonnen hat, Sauerstoff durch das Rohr fliessen, bis die Verbrennung zu Ende ist, worauf man den Sauerstoffstrom verstärkt, um das reducirte Kupfer wieder in Oxyd zu verwandeln. Der schwierigste Theil der Arbeit ist die Regelung der Temperatur, da in geringer Hitze die Verbrennung nur sehr langsam fortschreitet, in hoher Temperatur die das Eisen überziehende Oxyduloxydschicht leicht zu einer Schlacke zusammenschmilzt, welche die Eisentheilchen vom Sauerstoff abschliesst und die vollständige Verbrennung verhindert. Die Ergebnisse sind nur selten ganz befriedigend, in der Regel wegen unvollständiger Verbrennung des Eisens zu niedrig. Nach Schneider[1]) wird dieser Vorgang ausserordentlich befördert und verläuft bei nicht sehr hoher Temperatur, wenn man mit 3 g Eisenspänen 10 g einer Mischung von Metallpulvern (3 Blei : 1 Kupfer) oder 10 g Pulver von Phosphorkupfer mischt, die beide nach Erhitzen auf Rothglut im Sauerstoffstrome sich leicht entzünden und die Entzündung auf das Eisen übertragen sollen. In ähnlicher Weise wirken als Sauerstoffüberträger die oben angegebenen Metallsalze und das Kupferoxyd.

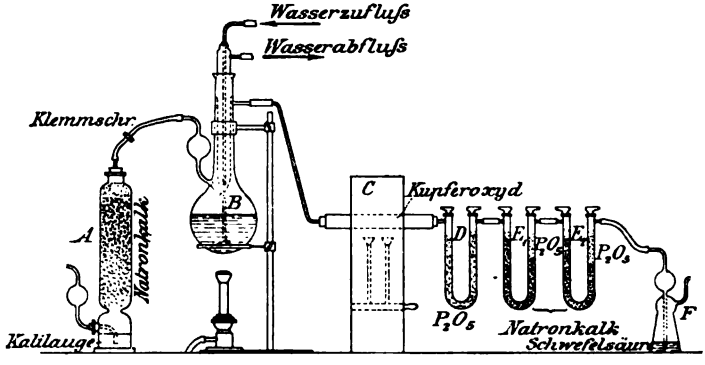
Die Anwendung der Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom ist sehr beschränkt, zumal das Verfahren umfangreiche Apparate und viel Zeit erfordert. Als Abart des Verfahrens von Berzelius ist noch zu

[1]) Oesterr. Z. **42**, 242; **44**, 121.

erwähnen das von Lorenz[1]), welcher einen Verbrennungsofen mit Gebläse anwendet behufs Erzeugung so hoher Temperatur, dass das Eisenoxyduloxyd vollständig flüssig wird und wie die Schlacke beim Frischen wirkt. — Petterson und Smith[2]) verbrennen in schmelzendem Kaliumhydrosulfat, fangen die sich entwickelnde schweflige Säure mit Chromsäure, die Kohlensäure mit Barytlauge auf und bestimmen letztere maassanalytisch. — Forster[3]) endlich verbrennt ohne Sauerstoffgas nur mit Bleichromat in einer Porzellanretorte.

b) Unmittelbare Verbrennung des Eisens auf nassem Wege in Chromsäure und Schwefelsäure nach v. Jüptner, Gmelin und Oxydation entweichender Kohlenwasserstoffe nach Särnström. Obgleich dieses Verfahren von Wedding[4]) als nicht empfehlenswerth bezeichnet

Fig. 12.



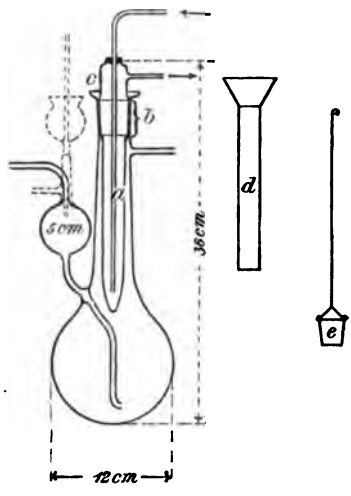
wird, ist es doch eins der genauesten, in kurzer Zeit ausführbar und sicher z. Z. in den deutschen Eisenhüttenlaboratorien weitaus am verbreitetsten. Es eignet sich für alle Eisenarten und Eisenlegirungen mit Ausnahme reicher Siliciumeisen und Chromeisen, welche durch das Säuregemisch nur unvollkommen zerlegt werden, und ist vom Vereine deutscher Eisenhüttenleute in der von Corleis[5]) ausgebildeten Arbeitsweise als „Leitverfahren" angenommen.

Der Apparat (Fig. 12) besteht aus einem Luftreiniger *A*, dem Entwickelungskolben *B*, einem Verbrennungsrohr *C* mit Kupferoxyd, drei U-Rohren, von denen das erste *D* zum Trocknen dient und glasige Phos-

[1]) Z. f. angew. Ch. 1889, 395.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 1401; Z. f. anal. Ch. **32**, 385.
[3]) Z f. anorg. Ch. **8**, 274.
[4]) Eisenhüttenkunde II. Aufl. S. 611.
[5]) St. u. E. **14**, 587.

phorsäure enthält, während die beiden anderen E_1 und E_2 zur Aufnahme der Kohlensäure mit Natronkalk und zum Zurückhalten etwa vom Gasstrome fortgeführter Feuchtigkeit im zweiten Schenkel oben mit glasiger Phosphorsäure gefüllt sind. Diesen folgt eine Waschflasche F mit koncentrirter Schwefelsäure behufs Verhinderung des Zurücktretens von Feuchtigkeit aus dem Sauger in die Röhren. Die U-Röhren haben eingeschliffene Glasstopfen zum Abschlusse von der Luft beim Wägen. Gerstner und Ledebur schalten zwischen dem Verbrennungsrohre C und U-Rohr D noch ein Gefäss mit koncentrirter Schwefelsäure ein, um den Verbrauch an Phosphorsäure herabzumindern. Der wichtigste Theil ist der Lösungskolben B[1]), dessen Abmessungen aus Fig. 13 zu entnehmen sind.

Fig. 13.



Der Kühler *a* befindet sich innerhalb des Kolbenhalses, in den er bei *b* eingeschliffen ist; der Rand des Kolbenhalses ist zu einem kleinen Trichter *c* erweitert, um einen Flüssigkeitsverschluss herstellen zu können. Seitlich ist ein fast bis auf den Boden reichendes Rohr in die Kolbenwand eingeschmolzen mit kugelförmiger Erweiterung behufs Verhinderung etwaigen Rücktrittes von Säure in den Luftreiniger und mit einem Trichter zum Einfüllen der Säuren; den Verschluss des letzteren bildet ein eingeschliffener langstieliger Stopfen. Das Einlassrohr für die Säure darf nicht unter 6 mm weit sein, weil sonst leicht Verstopfungen eintreten. Das Eintragen der Probe erfolgt mittels eines an einem Platindrahte hängenden Glaseimerchens *e* oder durch den weiten Trichter *d*.

Ausführung: Nachdem der Verbrennungskolben mit 25 ccm gesättigter Chromsäurelösung (sog. gereinigte, schwefelsäurehaltige, nicht sog. chemisch reine, welche häufig organische Stoffe enthält), 150 ccm Kupfersulfatlösung (200 g reines Salz in 1 Liter Wasser) und 200 ccm koncentrirter Schwefelsäure beschickt, behufs Mischung der Flüssigkeiten gut umgeschüttelt, das Kühlwasser angelassen (es fliesst zweckmässig in entgegengesetzter Richtung, wie die Pfeile angeben) ist und die Flammen unter dem Verbrennungsrohre angezündet sind, wird die Säuremischung

[1]) Zu beziehen von Glasbläser Rob. Müller in Essen a. d. R.

erhitzt und etwa 10 Minuten im Sieden erhalten. Nach dem Entfernen der Flamme stellt man die Verbindung mit dem Luftreiniger her und leitet etwa 10 Minuten lang einen mässig starken Luftstrom durch den Apparat. Hierauf wird der Kolben mit dem Verbrennungsrohre, dieses mit den U-Röhren verbunden und abermals 5 Minuten Luft durchgeleitet. Nun werden die Absorptionsröhren geschlossen, ausgelöst, nach etwa 10 Minuten langem Liegen im Wagezimmer kurz geöffnet, mit einem weichen Waschleder oder einem seidenen Tuche abgerieben, auf die Wage gebracht und nach 5 Minuten gewogen. Nach dem Wiedereinschalten der Röhrchen wird die Probe eingetragen, in die Trichter des Kolbenhalses etwas Wasser oder Schwefelsäure gegeben und die Säuremischung erhitzt.

Die Einwage beträgt je nach dem Kohlenstoffgehalte des Probegutes 0,5 bis 5 g. Während der Verbrennung wird ein ganz schwacher Luftstrom durch den Apparat geleitet. Die Flamme unter dem Kolben ist so zu regeln, dass die Flüssigkeit nach 15 bis 20 Minuten ins Sieden kommt. Das Sieden wird 1 bis 2 Stunden lang unterhalten, hierauf die Flamme entfernt und etwa 2 Liter Luft durch den Apparat gesaugt. Die Natronkalkröhren werden dann geschlossen und für das Wägen vorbereitet wie oben beschrieben.

Es hat sich herausgestellt, dass bei Anwendung von Kupfersulfat die Menge des als Kohlenwasserstoff u. s. w. entweichenden Kohlenstoffes ziemlich gleichmässig ist und im Durchschnitte nahezu 2 % beträgt; infolge dessen kann man bei Betriebsproben das Verbrennungsrohr weglassen und den Verlust an Kohlenstoff durch entsprechend höhere Einwage ausgleichen. Wiegt man dann anstatt 2,7272 g 2,77 g oder statt 5,4544 g 5,54 g ein, so entspricht je 0,01 g gewogene Kohlensäure 0,1 bezw. 0,05 % Kohlenstoff.

Bei Weglassung des Verbrennungsrohres und Anwendung der von Corleis empfohlenen U-Röhren mit schräg gerichteten Verbindungsrohren lässt sich der Apparat viel gedrängter aufstellen.

Gerstner[1]) vereinfacht den Lösungskolben dadurch, dass er das Zuleitungsrohr für die Schwefelsäure in den ausserhalb des Kolbens angeordneten Kühler verlegt. Noch zweckmässiger ist aber der Lösungskolben von Wüst[2]) (Fig. 14)[3]); auch dieser hat das genannte Rohr im Kühler *B*, welcher jedoch wieder in den Kolben *A* hineinragt; die Schliffstelle für die Dichtung im Kolbenhalse ist nicht am Kühlrohre selbst, sondern an einer besonderen Dichtungskappe angebracht und der Trichter für den Flüssigkeitsverschluss auf 3—4 cm erhöht. Diese Anordnung

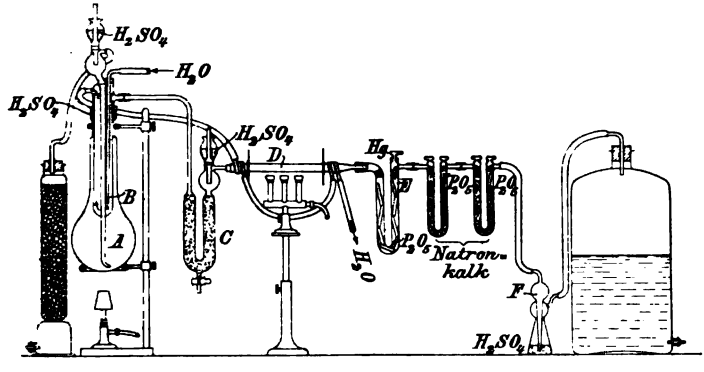
[1]) St. u. E. **14**, 589.

[2]) St. u. E. **15**, 389.

[3]) Zu beziehen von Glasbläser Rob. Müller in Essen a. d. R.

hat den grossen Vorzug, dass man den einfacher gestalteten Kolben nach unten wegziehen kann, ohne dass eine Schlauchverbindung gelöst werden muss. Das Vortrocknen des Gases mittels Schwefelsäure erfolgt vor dem Verbrennungsrohre *D* in einem U-förmig gestalteten Perlenrohre *C* mit Ablasshahn und Fülltrichter, der durch Schliffstopfen geschlossen ist. Man gewinnt mit diesem Rohre die Möglichkeit, die Schwefelsäure zu erneuern, ohne eine Verbindung lösen zu müssen. Die Anordnung vor dem Verbrennungsrohr ist jedoch nicht zu empfehlen, da nach Ledebur's Beobachtungen die Schwefelsäure nach dem Durchleiten der Gase einen ziemlich starken Geruch entwickelt, welcher an den des Aldehyds erinnert und vermuthen lässt, dass unter Einwirkung der Chromsäure auf die Kohlenwasserstoffe eine in Schwefelsäure lösliche Verbindung entstehe, welche der Verbrennung im Kupferoxyd entgeht. Als

Fig. 14.



Verbrennungsrohr verwendet Wüst ein mit Kupferoxyd gefülltes und an den Enden mit Wasser gekühltes Platinrohr, das viel rascher heiss wird als ein Glasrohr und dem Zerspringen nicht ausgesetzt ist.

c) Abscheidung des Kohlenstoffes durch Weglösen des Eisens und nachfolgende Verbrennung des Rückstandes. Die Zahl der Lösungsmittel für das Eisen unter Zurücklassung des Kohlenstoffes ist gross, die Reihe der Verfahren lang; die meisten sind unvollkommen und genügen den heute an die Genauigkeit der Ergebnisse gestellten Anforderungen keineswegs. Wir beschränken uns deshalb auf die Anwendung von Kupfersalzen als Lösungsmittel.

Lösen in Kupfersulfat. Lange Zeit war es üblich, das zerkleinerte Eisen mit dem Lösungsmittel zu übergiessen, häufig umzurühren und nach erfolgter Umsetzung die Kupfer- und Eisenlösung von dem ausgeschiedenen Kupfer und dem Rückstande mittels Filtrirens durch

Asbest zu trennen. Die Entstehung von Kohlenwasserstoffen auch in neutraler Kupfersulfatlösung verbietet jedoch das Verfahren. Särnström leitete deshalb die Gase, wie oben beschrieben, durch ein Verbrennungsrohr und benutzte einen ganz ähnlichen Apparat wie die vorbeschriebenen; die Oxydation des Kohlenstoffes mit Chromsäure erfolgt in Gegenwart der Metalllösung. Dieses Verfahren ist durch Lunge, Ledebur, Wiborgh u. A. sowohl als genau wie als bequem ausführbar befunden und deshalb ziemlich verbreitet. Lunge[1]) benutzt folgende Reagentien:

1. gesättigte Kupfersulfatlösung;
2. Lösung von 100 g Chromsäure in 100 ccm Wasser;
3. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,65, mit Chromsäure gesättigt;
4. - - - - 1,71, desgl.
5. - - - - 1,10, rein;
6. käufliches Wasserstoffsuperoxyd.

Die Verwendung dieser Reagentien, sowie die Einwage erfolgt je nach dem Kohlenstoffgehalte der Eisensorte verschieden; eine Uebersicht gewährt folgende Tabelle.

Kohlenstoffgehalt %	Einwage g	Kupfersulfatlösung ccm	Chromsäurelösung ccm	Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,65 ccm	1,71 ccm	1,10 ccm	Wasserstoffsuperoxyd ccm
über 1,5	0,5	5	5	135	—	30	1
1,5—0,8	1	10	10	130	—	25	2
0,8—0,5	2	20	20	130	—	5	2
0,5—0,25	3	50	45	—	75	5	2
unter 0,25	5	50	50	—	70	5	2

Zuerst wird die abgewogene Eisenprobe in dem Lösungskolben des oben beschriebenen Apparates nur mit der Kupfersulfatlösung übergossen und damit genügend lange in Berührung gelassen.

Diese Zeit ist erheblich und beträgt bei Roheisen mindestens 6 Stunden, bei schmiedbarem Eisen mindestens 1 Stunde. Während des Lösens ist die Berührung mit der Flüssigkeit häufig durch Umschütteln zu befördern.

Nach beendeter Umsetzung wird der Kühler auf den Kolben gesetzt, das Gasabführungsrohr mit dem Verbrennungsrohre verbunden, zuerst die aus der Tabelle zu entnehmende Menge Chromsäurelösung, darauf die starke und schliesslich zum Nachspülen die schwache Schwefelsäure langsam eingefüllt. Jetzt stellt man den Sauger an, leitet die

[1]) St. u. E. **11**, 666.

Verbrennung des Kohlenstoffes durch schwaches Erwärmen des Kolbens ein, entfernt die Flamme sofort, sobald die Entwickelung von Gasen zu stürmisch wird, setzt sie aber später wieder unter und erhält den Kolbeninhalt eine halbe Stunde in schwachem Sieden. Hiernach nimmt man die Flamme weg, bringt 1 bis 2 ccm käufliches Wasserstoffsuperoxyd in den Trichter und lässt es langsam in den Kolben laufen. Die bei Berührung von Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure auftretende Sauerstoffentwickelung treibt alle in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure vollständig aus; dann leitet man etwa 1 l Luft durch den Apparat, schliesst die Absorptionsröhren und bringt sie zur Wägung.

Lösen in Kupferammoniumchlorid nach Mc Creath. Das Verfahren ist nicht ganz so genau[1]) wie das vorige, hat aber den Vorzug schnellerer Ausführbarkeit und wird deshalb für die Analyse kohlenstoffreicherer Eisensorten immer noch mit Vortheil verwendet. Der abgeschiedene Kohlenstoff wird hier auf einem Filter gesammelt und entweder mit Sauerstoff oder mit Chromsäure verbrannt.

Als Lösungsmittel dient neutrales Kupferammoniumchlorid (300 g auf 1 l), wovon 50 ccm für 1 g Eisen erforderlich sind. Man bringt das Eisen in der oben angegebenen Menge in einen Erlenmeyerkolben, giesst das Lösungsmittel darauf und schüttelt nun recht häufig um, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf 40—50°. Das Eisen löst sich unter Abscheidung von Kupfer sehr rasch auf; später geht auch das letztere wieder in Lösung und binnen 25—30 Min. hat man nur Kohlenstoff, Silicium-, Phosphor- und Schwefeleisen u. s. w. als Rückstand. Scheidet sich beim Lösen oder nachher basisches Eisensalz aus, so bringt man dasselbe vor dem Filtriren mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung. Man filtrirt nun auf ein ausgeglühtes Asbestfilter, prüft das zuerst Durchlaufende durch Verdünnen mit Salzsäure und Wasser bis zur Durchsichtigkeit auf etwa durchs Filter gegangene Kohletheilchen, wäscht zuerst mit Kupferammoniumchlorid, dann mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, hierauf mit Alkohol, zuletzt mit Aether und trocknet bei sehr niedriger Temperatur.

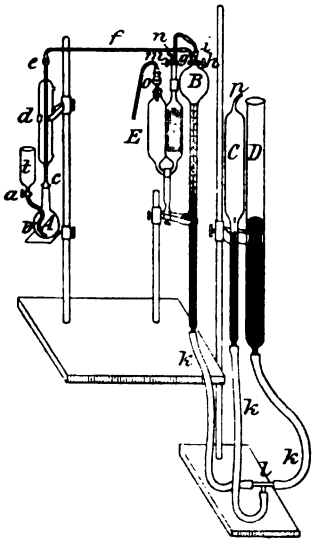
Verbrennung mit Sauerstoff. Den Asbest mit dem Kohlenstoff bringt man in ein Platinschiffchen, wischt die letzten Reste mit etwas feuchtem Asbest aus dem Trichter und verbrennt nun genau wie bei der Elementaranalyse. Der Kohlenstoff beginnt unter der Einwirkung des Sauerstoffes rasch zu glimmen; man kann deshalb bei Verwendung eines gläsernen Verbrennungsrohres sehr gut beobachten, ob die Verbrennung beendet ist. Um nicht durch zurückgehaltene Spuren von Chlor, das sich durchaus nicht leicht vollständig auswaschen lässt, sowie durch die aus

[1]) St. u. E. 7, 13; 11, 50.

dem Schwefeleisen gebildete Schwefelsäure zu hohe Ergebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, hinter das Kupferoxyd eine Lage Bleichromat und eine Silberspirale in das Verbrennungsrohr zu schieben.

Verbrennung mit Chromsäure nach Ullgren. Hierfür filtrirt man den Kohlenstoff zweckmässig in einem 75 mm langen, 15 mm weiten Rohrtrichter auf ausgeglühten Asbest. Der Apparat kann derselbe sein, der zur unmittelbaren Verbrennung des Eisens dient, doch kann man auch einen einfacheren Apparat ohne Kühler benutzen, auf dessen mit angeschmolzenem Abzugsrohr versehenem Lösungskolben Erlenmeyer'scher Form der Hahntrichter unmittelbar mit Schliff aufsitzt. Nachdem der Trichter mit dem Kohlenstoff in den Verbrennungskolben gebracht ist, wird der Apparat zusammengesetzt, auf Dichtigkeit geprüft und einige Liter kohlensäurefreier Luft durchgeleitet; hierauf schliesst man die Absorptionsröhren an, trägt das Oxydationsmittel (auf je 1,5 g Eisen 60 ccm eines Säuregemisches, bestehend aus einem Raumtheil Chromsäurelösung 3 : 10 und fünf Raumtheilen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,83) ein, erhitzt den Kolben schwach, bringt den Inhalt sehr allmählich (binnen 1—1½ Stunden) zum Sieden, erhält darin kurze Zeit und leitet 3 — 4 l gereinigte Luft durch den Apparat. Hierauf werden die Absorptionsröhren ausgelöst, zum Wägen vorbereitet und gewogen.

Fig. 15.



Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure. Statt die entwickelte Kohlensäure zu absorbiren und zu wägen, kann man sie auch dem Volumen nach bestimmen. Vorrichtungen und Verfahren hierfür geben Wiborgh[1]), Vogel[2]), Lunge und Marchlewski[3]), Reinhardt[4]), Hempel[5]) u. A. an. Lunge's Apparat (Fig. 15) besteht aus einem einschliesslich des Halses 200 ccm fassenden Kolben *A*, in dem ein fast am Boden in eine feine Spitze ausmündendes Rohr *b* mit Hahn *a* und ebenfalls 200 ccm Inhalt besitzendem Trichter *t* eingeschmolzen ist. In

[1]) St. u. E. **7**, 465.
[2]) St. u. E. **11**, 486.
[3]) St. u. E. **11**, 666; Z. f. angew. Chem. 1891, 412.
[4]) St. u. E. **12**, 648.
[5]) Gewerbfl. Verh. **72**, 470.

den Hals des Kolbens ist ein Stopfen *c* eingeschliffen, welcher sich in den Glaskühler *d* fortsetzt; auf das obere Ende dieses ist wieder ein kleiner Helm *e* aufgeschliffen, an dem das zum Gasvolumeter *B C D* führende Haarrohr *f* sitzt. Die Schliffe bei *a*, *c* und *e* müssen so vollkommen sein, dass sie ohne alles Fett schon bei Befeuchtung mit Wasser luftdicht schliessen. Da Schliff *e* erst ganz zuletzt nur mit abgekühlter Flüssigkeit in Berührung kommt, so ist er allenfalls entbehrlich und kann durch eine Gummiverbindung der glatt aufeinander stossenden Röhren ersetzt werden. Man verfährt nun zunächst, wie oben beschrieben ist. Nach beendigter Lösung des Eisens in Kupfersulfat wird der Kühler *d* auf den Kolben *A* gesetzt und das Haarrohr *f* mit dem Kühler einerseits, mit dem Gasvolumeter andererseits verbunden. Nun evakuirt man durch sechsmaliges Senken und Heben des Niveaurohres und schliesst den Hahn des Gasmessrohres. Hierauf lässt man durch *t* und *a* die in der Tabelle auf S. 62 angegebenen Säuremengen in langsamem Strahle nach *A* fliessen, schliesst *a*, öffnet den Doppelhahn *h* des Gasmessrohres *B*, stellt das Niveaurohr möglichst niedrig und bewirkt die Verbrennung des Kohlenstoffes, wie oben angegeben ist. Das durch den Kühler fliessende Wasser bewirkt, dass während des Siedens weder Dampf noch Wasser in irgend erheblicher Menge bis in das Gasmessrohr gelangt, wenn es auch ein wenig bethaut wird, so dass das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt bleibt. Nachdem alle in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure durch die kräftige Sauerstoffentwickelung aus dem eingetragenen Wasserstoffsuperoxyd (s. o.) ausgetrieben ist, lässt man durch *t* und *a* heisses Wasser in *A* eintreten, bis die Flüssigkeit die ganze Kapillare *f* bis zum Hahne *h* erfüllt, den man sofort abschliesst. Man misst nun die gesammte in dem Messrohre befindliche Gasmenge, absorbirt die Kohlensäure in dem Orsatrohr *E* durch Natronlauge und misst zurück. Sollte die Gasmenge nicht ausreichen, um eine Ablesung unterhalb der Kugel zu gestatten, so saugt man vor der Absorption durch Rohr *n* und Hahn *m* etwas kohlensäurefreie Luft in *B* ein; ob dies nöthig ist, ergiebt das Volumen des Gases nach vorläufigem Einstellen des Niveaurohres *C* auf das Niveau im Messrohre. Beträgt das Volumen bei schmiedbarem Eisen weniger als 130 ccm, bei Roheisen weniger als 140 ccm, so muss man so viel Luft einsaugen, dass diese Gasmengen erreicht werden.

Jedes auf 0° und 760 mm Spannung reducirte Kubikcentimeter Kohlensäuregas entspricht 0,536 mg Kohlenstoff.

Das kolorimetrische Verfahren der Kohlensäurebestimmung von Terre noire[1]), beruhend auf der Farbenwandlung einer durch die

[1]) St. u. E. 5, 259.

Kohlensäure zu Kaliumpermanganat oxydirten Kaliummanganatlösung, kann nicht empfohlen werden.

d) Abscheidung des Kohlenstoffes durch Weglösen des Eisens und Bestimmung der Menge durch Farbenvergleichung.

Strichprobe von Peipers[1]). Das zu probirende Kohleneisen wird auf einem unglasirten Porzellantäfelchen so lange stark gerieben, bis ein Fleck von gewisser dunkler Färbung entsteht. Auf gleiche Weise stellt man je nach dem vermutheten C-Gehalt der Probe mittels Normalstahlen von bekanntem, stufenweise steigendem C-Gehalte neben dem vorhandenen Flecken gleiche Flecken her (Fig. 16) und taucht die Porzellantafel in eine etwa $12^1/_2$ %-ige Lösung von $CuCl_2 . 2NH_4Cl$, welche das Fe unter Kupferfällung vom C weglöst. Hat sich das gefällte Cu in der Flüssigkeit wieder aufgelöst, so taucht man das Täfelchen in Wasser und vergleicht die Färbung der Flecken (Fig. 17). Fällt diese Färbung des zu prüfenden Eisens zwischen diejenige der von den Muster-

Fig. 16.

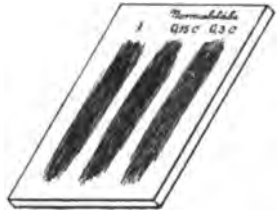
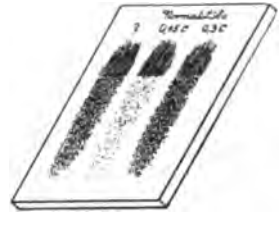


Fig. 17.



stäben mit bekanntem Gehalte herrührenden Flecken, so liegt auch die zu ermittelnde Kohlenstoffmenge in diesen Grenzen; wenn nicht, so muss man entsprechend andere Musterstäbe verwenden.

Der gleichmässige Auftrag des sehr verschieden harten Eisens und Stahles macht anfänglich einige Schwierigkeiten, die jedoch durch Uebung überwunden werden. Der Vorzug des Verfahrens gegenüber dem kolorimetrischen nach Eggertz (s. u.) besteht darin, dass alle Kohlenstoffarten die gleiche Färbung ergeben, es also gleichgiltig ist, ob man es mit naturhartem oder mit gehärtetem Stahle zu thun hat.

e) Abscheidung des Kohlenstoffes durch Verflüchtigen des Eisens und nachfolgende Verbrennung des Rückstandes. Als Verflüchtigungsmittel dient in der Regel Chlorgas (Wöhler), seltener Chlorwasserstoffgas (Deville); wegen der Unannehmlichkeiten, die mit der Verwendung von Chlorgas verbunden sind, der umständlicheren und zeitraubenden Ausführung sowie der Möglichkeit, leicht etwas zu geringe

[1]) St. u. E. **15**, 999; Z. f. angew. Chem. 1895, 321, 466.

Werthe zu finden, wird das Verfahren nicht häufig angewendet, ist aber unentbehrlich für siliciumreiche und für Chrom-Legirungen.

Der Apparat besteht aus einem Entwickelungskolben für Chlorgas oder einer Flasche mit zusammengepresstem Chlorgase, einer mit Wasser gefüllten Waschflasche, einem zweiten Waschgefässe mit koncentrirter Schwefelsäure, einem U-Rohre mit glasiger Phosphorsäure, einem Verbrennungsofen mit einem mindestens 16 mm weiten, am Austrittsende rechtwinkelig umgebogenen Verbrennungsrohr und einem Becherglase mit Schwefelsäure zur Verhinderung des Zurücktretens von Luft, in welches das Verbrennungsrohr eintaucht. Das Ganze ist unter einem gutziehenden Dunstabzug aufzustellen.

In den Chlorgasentwickler von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt bringt man ein durch Zusammenreiben erzeugtes Gemisch von 190 g Braunstein und 280 g Kochsalz und, wenn die Gasentwickelung beginnen soll, 350 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 2). In das Verbrennungsrohr schiebt man ein Schiffchen von Porzellan, in dem die Probe (0,5 bis 1 g) in sehr dünner Schicht ausgebreitet ist, stellt alle Verbindungen her, beginnt durch schwaches Erhitzen des Kolbens mit der Chlorentwickelung, verdrängt alle Luft aus Waschgefässen und Verbrennungsrohr durch längeres Hindurchleiten von Chlor, entzündet an dem Austrittsende die erste Flamme und erst allmählich nach Maassgabe des Fortschrittes in der Verflüchtigung auch die übrigen. Obgleich Eisenchlorid schon in niedriger Temperatur entsteht und sich verflüchtigt, so muss doch, um auch schwerflüchtige Chloride zu vertreiben, zuletzt auf Rothglut erhitzt werden. Trotzdem bleibt immer ausser Chromchlorid auch Manganchlorür zurück[1]). Ist alles verflüchtigt, so lässt man im Chlorstrom erkalten und bringt das Schiffchen in ein Becherglas mit kaltem Wasser, um Chlor und Chloride wegzulösen. Chromchlorid ist nicht löslich; hat man also chromhaltiges Eisen mit Chlor behandelt, so muss dem Lösen ein Glühen im Wasserstoffstrom in einem zweiten Verbrennungsrohre vorausgehen, wodurch lösliches Chromchlorür erhalten wird. Man spritzt den Kohlenstoff aus dem Schiffchen in das Becherglas, filtrirt auf ein Asbestfilter und verbrennt ihn im Sauerstoffstrom oder in Chromsäure, wie oben beschrieben wurde.

Bestimmung einzelner Arten von Kohlenstoff.

a) Graphit und Temperkohle. Beide sind in Säuren unlöslich; ihre Trennung und gesonderte Bestimmung ist deshalb z. Z. nicht möglich. Temperkohle tritt aber in wenigen, an Kohlenstoff reichen Eisensorten, z. B. in weissem Roheisen und auch in diesem nur nach lange anhaltendem Glühen auf. Die gebundenen Kohlenstoffe lösen sich in

[1]) Hampe, Chem. Z. 14, 1777.

Salzsäure nicht vollständig, wohl aber in Salpetersäure, weshalb letztere als Lösungsmittel bei Bestimmungen der freien Kohlenstoffarten des Eisens anzuwenden ist. Durch die Versuche von Ledebur[1]) ist das einzuhaltende Verfahren vereinfacht und festgelegt wie folgt: Von graphitreichem Eisen löst man 1 g, von hellgrauem Roheisen oder von geglühtem Weisseisen 2 bis 3 g in einem Erlenmeyerkolben in Salpetersäure vom sp. Gew. 1,2 (25 ccm auf je 1 g Eisen) und taucht während des ersten starken Angriffes das Gefäss behufs Kühlung in kaltes Wasser. Dann erhitzt man auf dem Sandbad unter häufigem Umschütteln während zwei Stunden bis nahe zum Sieden, filtrirt dann nach vorgängigem mässigen Verdünnen mit Wasser durch ein ausgeglühtes Asbestfilter, übergiesst den Rückstand mit kaltem Wasser, filtrirt und bringt ihn selbst auf das Filter, wäscht mit kaltem Wasser, bis im Ablauf Eisen mit Rhodankalium nicht mehr nachweisbar ist, und verbrennt die Kohle in Chromsäure ohne oder in Sauerstoff nach vorgängigem Trocknen, wie oben beim Kupferammoniumchloridverfahren beschrieben ist, zu Kohlensäure.

b) Gebundene Kohlenstoffe. Karbidkohle kann für sich allein bestimmt werden wie unten beschrieben ist, Härtungskohle dagegen nicht; ihr Betrag ist vielmehr aus den Werthen für Gesammtkohlenstoff, freie Kohlenstoffe und Karbidkohle als Differenz zu berechnen. Erkaltet Eisen aus heller Glühhitze langsam auf gewöhnliche Temperatur, wie es im Hüttenbetriebe in der Regel der Fall ist, erfolgt also weder eine plötzliche Abkühlung durch Abschrecken im Wasser oder einer anderen Kühlflüssigkeit, noch ein besonders langsames Abkühlen durch Bedecken mit schlechten Wärmeleitern bezw. Ausglühen, so ist das Verhältniss zwischen Karbid- und Härtungskohle jederzeit nahezu dasselbe. Aus diesem Grunde kann das nachstehend beschriebene Verfahren von Eggertz, das zwar nur die Karbidkohle in ihrem vollen Betrage nachweist, doch zur Bestimmung der Gesammtmenge der gebundenen Kohlenstoffe dienen; denn es beruht auf dem Vergleiche der braunen Farbe einer salpetersauren Lösung der Probe mit der Farbe einer auf gleiche Weise hergestellten Lösung von Normalen, deren Gesammtkohlenstoffgehalt nach irgend einem der vorbeschriebenen Verfahren genau ermittelt ist.

Die Eggertz'sche kolorimetrische Kohlenstoffprobe ist anwendbar für alle Arten schmiedbaren Eisens, mit Ausnahme der Chrom- und Nickelstahle, weil die grüne Farbe der Nickel- und die gelbe der Chromlösung die der Kohlenstofflösung verändert.

Sie beruht auf der Erscheinung, dass beim Auflösen von Eisen in Salpetersäure der gebundene Kohlenstoff sich mit löst und die Flüssig-

[1]) Gewerbfl. Verh. **72**, 308.

keit, je nach seiner Menge, mehr oder weniger dunkelbraun färbt. Die Farbe wird durch Eisenchlorid verändert; die Salpetersäure muss daher chlorfrei sein. Die Farbe des Eisennitrates macht man durch Verdünnen auf mindestens 8 ccm unschädlich. Von den im Eisen häufiger auftretenden Stoffen sind Phosphor, Schwefel und Kupfer ohne jeden Einfluss auf die Farbe; Silicium und Wolfram geben unlösliche Säuren, die, wie auch etwa vorhandener Graphit, abfiltrirt werden. Schwache Färbungen, wie sie zuweilen von Mangan und Vanadin erzeugt werden könnten, verschwinden beim Verdünnen auf 8 ccm.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes erfolgt nun derart, dass man die Farbe der Lösung des zu probirenden Eisens durch Verdünnen in Uebereinstimmung bringt mit der einer auf ganz gleiche Weise und zu gleicher Zeit hergestellten Lösung von Normalstahl mit bekanntem Kohlenstoffgehalt. Die gelösten Kohlenstoffmengen stehen dann im umgekehrten Verhältnisse zu dem Volumen der Flüssigkeiten.

Das zweckmässigste Verfahren ist nach Eggertz[1]) folgendes: 0,1 g Normalstahl mit 0,8 % Kohlenstoff und 0,1 g des zu untersuchenden Eisens (bei weissem Roheisen nur 0,05 g) werden je in einem Probirröhrchen von 15 mm Weite und 120 mm Länge nach und nach mit wenig Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen, bis das Aufschäumen vorüber ist; dann setzt man den Rest der Säure zu. Die erforderliche Menge beträgt für 0,25 % Kohlenstoff 2,5 ccm, für 0,3 % 3 ccm, für 0,5 % 3,5 ccm und für 0,8 % 4 ccm, für weisses Roheisen aber 7 ccm. Etwas zu viel Säure schadet nicht, wohl aber zu wenig, weil damit die Lösung zu dunkel ausfällt. Ist der Kohlenstoffgehalt ganz unbekannt, so beginnt man mit 2,5 ccm Salpetersäure und setzt mehr zu, sobald man aus der Farbe der Lösung und aus der Menge der abgeschiedenen Kohlesubstanz erkennt, dass mehr erforderlich ist. Die bedeckten Probirröhrchen bringt man nun in ein kleines, mit durchlöchertem Deckel versehenes Wasserbad, das im Sieden erhalten wird. Nach $^3/_4$ Stunden ist die Lösung beendet, was am Aufhören jeder Gasentwickelung erkannt wird. Häufig bemerkt man an der Glaswand einen rothgelben sublimatähnlichen Beschlag von basischem Eisennitrat, den man durch Schütteln ablöst. Macht er die Flüssigkeit unklar, so muss man ihn durch Filtriren abscheiden. Früher löste man bei 80°, wobei der Beschlag nicht entsteht; die Lösung dauert dann aber $1^1/_2$—2 Stunden. Nach erfolgter Lösung setzt man die Röhren in ein mit kaltem Wasser gefülltes und durch eine Pappkappe vor Tageslicht (welches die Lösungen rasch bleicht) geschütztes Becherglas zum Abkühlen und giesst sie dann in 15 mm weite und in 0.05 ccm getheilte, 30 ccm fassende Messröhren aus. Die Normallösung

[1]) Jern. Kont. Ann. **36**, 5. St. u. E. **2**, 444.

wird (einschliesslich des Spülwassers) so weit verdünnt, dass auf je 0,1% Kohlenstoff 1 ccm Flüssigkeit kommt. Die Probelösung erhält so lange Wasserzusatz, bis Farbengleichheit hergestellt ist. Die Mischung muss sorgsam nach jedesmaligem Zusatze von Wasser erfolgen. Die Farbenvergleichung, die wichtigste Operation, ist am leichtesten bei Ausschluss jeder seitlichen Beleuchtung auszuführen; zu diesem Zwecke setzt man die Röhren in einen kleinen, nur hinten und vorn offenen, an der dem Licht zugewandten Seite 26 mm, an der entgegengesetzten 120 mm weiten und innen schwarz gestrichenen Holzkasten, der in der oberen Wand 2 Bohrungen für die Gläser hat.

Auf diese Weise würde man den Kohlenstoff nur von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$% bestimmen können, was heute nicht mehr genügt; für schärfere Bestimmungen benutzt man deshalb entweder mehrere Normaleisensorten mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt, oder man verdünnt die angegebene Normallösung auf $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ normal. Ersteres Verfahren ist vorzuziehen. Lösungen von weissem Roheisen werden durch Ausscheidung einer humusartigen Substanz bald unklar; die Ablesung muss deshalb rasch erfolgen. In gehärtetem Stahl kann der Kohlenstoffgehalt nicht nach der Eggertz'schen Probe bestimmt werden, da die Härtungskohle hellere Lösungen ergiebt als die Karbidkohle; durch Erhitzen bis zur Braunwärme wandelt sich aber erstere in letztere um und die Ergebnisse der Probe sind dann richtig.

Britton änderte Eggertz' Probe dahin ab, dass er eine grosse Anzahl Normallösungen (15 für 0,02—0,30% Kohlenstoffgehalt) herstellte und nun die immer auf dasselbe Volumen verdünnte Probelösung mit diesen verglich. Da Eisenlösungen nicht haltbar sind, so verwendete er solche von gebranntem Zucker in Alkohol bezw. von gebranntem Kaffee; aber auch diese verändern sich mit der Zeit. Eggertz stellte dann durchaus haltbare Normallösungen aus Metallsalzen her. Neutrales Eisenchlorid löst man in Wasser, mit 1,5% Salzsäure von 1,15 sp. G. versetzt, neutrales Kobalt- und Kupferchlorid in solchem mit 0,5% Salzsäure zu Flüssigkeiten, die 0,01 g Metall im ccm enthalten. Nimmt man von ihnen 8 ccm Eisenchlorid, 6 ccm Kobaltchlorid, 3 ccm Kupferchlorid und 5 ccm Wasser mit 0,5% Salzsäure, so erhält man eine Lösung von vollkommen derselben Farbe, wie die eines kohlehaltigen Eisens in verdünnter Salpetersäure, die 0,1% Kohlenstoffgehalt auf 1 ccm entspricht. Diese Lösung kann man mit 0,5% Salzsäure haltendem Wasser weiter verdünnen, zu welcher Normalfarbe man will; der Wasserzusatz ist nahezu proportional dem Kohlenstoffgehalte.

J. Stead[1]) vergleicht nicht die braunen Lösungen von Eisennitrat,

[1]) St. u. E. 8, 539.

sondern die basischen Filtrate nach dem Ausfällen des Eisens. Er löst je 1 g vom Normal- und vom Probeeisen bei 90—100° in Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., fügt nachher je 30 ccm heisses Wasser und 13 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,27 hinzu, schüttelt tüchtig durch, füllt auf 60 ccm mit Wasser auf und filtrirt nach 10 Min. Von der Normallösung giesst man eine 50 mm hohe Schicht in ein Glasrohr und von der Probelösung so viel in ein zweites von gleichen Maassen, bis die Flüssigkeitssäulen von oben her gesehen gleiche Farbe zeigen. Der Kohlenstoffgehalt beider steht im umgekehrten Verhältniss zur Höhe der Säulen. Die Richtigkeit der Ergebnisse soll weder durch Salzsäure, noch durch die Gegenwart von Härtungskohle beeinträchtigt werden. Die Einrichtung des von ihm erfundenen Chromometers, das übrigens durchaus nicht erforderlich ist, kann aus der Quelle ersehen werden.

Die gesonderte Bestimmung der Karbidkohle erfordert die vorausgehende Trennung des Eisenkarbides von dem diese chemische Verbindung einschliessenden Eisen. Da nach den grundlegenden Untersuchungen C. G. Friedrich Müller's[1]) diese Verbindung nur in sehr verdünnten, kalten Säuren ungelöst bleibt, durch koncentrirte Säuren aber oder in höherer Temperatur teils gelöst, teils unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt wird, so muss sehr vorsichtig verfahren werden. Man löst je nach dem Kohlenstoffgehalt 1 bis 3 g möglichst fein zertheiltes Eisen in einem Kolben bei Luftausschluss durch einen Kohlensäure-, Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom in sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 9 oder 1 : 10, 30 ccm auf jedes Gramm Eisen) bei gewöhnlicher Temperatur während 2 bis 3 Tagen unter öfterem Umschütteln. Dann filtrirt man auf ein Asbestfilter, wäscht bis zum Verschwinden der Eisenreaktion im durchlaufenden kalten Waschwasser und verbrennt im Sauerstoffstrom oder in Chromsäure. Enthielt das Eisen auch Graphit und Temperkohle, so sind diese in einer zweiten Probe zu bestimmen; der Unterschied beider Ergebnisse ist die Carbidkohle. Die Härtungskohle hat sich beim Lösen als Kohlenwasserstoff verflüchtigt.

Mangan. Die oben für die Manganbestimmung in Erzen angegebenen Methoden sind sämmtlich auch auf Eisen anwendbar, ja, z. Th. waren sie ursprünglich nur für dieses bestimmt und sind erst nachträglich durch entsprechende Abänderung für Erze brauchbar gemacht worden. Es kann deshalb hier lediglich auf den betreffenden Abschnitt verwiesen werden (S. 12 ff.).

Ausser diesen giebt es jedoch noch verschiedene Bestimmungsverfahren, welche sich für die Erzanalyse nicht gut, wohl aber für die des Eisens eignen; sie sind oben weggelassen worden und sollen hier nachgeholt werden.

[1]) St. u. E. 8, 292.

Der Mangangehalt des Roheisens beträgt häufig, z. B. in Giessereieisen, weniger als 1 Proc., öfter, z. B. in Puddel-, Thomas- und Bessemerroheisen 2—4 Proc., in Spiegeleisen 5—20 Proc., in Eisenmangan selbst bis 90 Proc. Hierauf muss man bei der Einwage Rücksicht nehmen. Die Manganmengen sind fast immer so gross, dass man mit 1 g Substanz genug hat; von sehr manganreichen Sorten wird man nur $^1/_2$ g in Arbeit nehmen. Vom schmiedbaren Eisen enthalten die Flusseisensorten immer mindestens einige Zehntelprocente, auch bis nahe 1 Proc., so dass 1 g ebenfalls als ausreichend zu erachten ist. Nur Schweisseisen ist so manganarm, dass man mehrere Gramm (2—3) einwiegen wird.

Das Eisen bringt man mit Salzsäure in Lösung; ist der Rückstand irgend erheblich, wie z. B. bei grauem Roheisen, so wird man ihn aufschliessen; bei weissem Roh- und schmiedbarem Eisen ist es nicht erforderlich. Immer aber muss man, sofern man eine Gewichtsanalyse ausführt, die lösliche Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne abscheiden. Bezüglich des weiteren Verfahrens bei der Gewichtsanalyse kann lediglich auf das oben bei der Erzuntersuchung Gesagte verwiesen werden.

Was die Maassanalyse anlangt, so bedient man sich zweckmässig ebenfalls

a) des Permanganat-Verfahrens von Volhard-Wolff und nimmt

bei Roh- und schmiedbarem Eisen 1 g,

bei hochmanganhaltigem Spiegeleisen und Eisenmangan 0,5 g,

bei mehr als 50 %-igem Eisenmangan nur 0,3 g in Arbeit.

Wir bringen die Probe in eine mit Uhrglas bedeckte Porzellanschale oder in einen kleinen (75 mm Bodendurchmesser) hohen Erlenmeyerkolben, geben 15 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 hinzu, lösen, zuletzt unter Erhitzen, und dampfen scharf zur Trockne. Die trockene Masse nehmen wir in 20 ccm Salzsäure auf, versetzen mit 3 g Kaliumchlorat, überzeugen uns von der Abwesenheit von Eisenchlorür, erwärmen bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, verdünnen, filtriren in einen 1 Liter-Erlenmeyerkolben, waschen mit salzsäurehaltigem Wasser aus, fällen mit Zinkoxyd und verfahren nun genau so, wie es oben beschrieben ist.

Hat man sehr zahlreiche Proben auszuführen, besonders in kohlenstoffreichem Eisen, so kann man auch das zeitraubende Eindampfen und Abfiltriren des Kohlenstoffes sowie die Oxydation mit Kaliumchlorat umgehen, wenn man nach v. Reis'[1]) Abänderungen arbeitet.

---

[1]) Z. f. angew. Ch. 1892, 604, 672.

Man wägt zweimal je 1 g Roheisen ein, löst sie in Porzellanschalen mit 25 ccm Säuregemisch (275 Vol. Wasser, 125 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4), 100 Vol. konc. Schwefelsäure) auf freier Flamme und dampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein, versetzt nach genügender Abkühlung mit 100 ccm Wasser und 10 ccm Säuregemisch, erwärmt bis zu vollständiger Lösung der Salze, spült in einen Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt, setzt 3 g Baryumsuperoxyd und 5 ccm koncentrirte Salpetersäure zu behufs Oxydation des Kohlenstoffes, zerstört den Ueberschuss des Baryumsuperoxydes durch Sieden während 2—3 Minuten, setzt 300—400 ccm Wasser von 90° zu, fällt mit deutlichem Ueberschusse von Zinkoxydmilch und kann nun titriren mit Permanganatlösungen, welche 5 mg bezw. 1 mg Mangan im Kubikcentimeter entsprechen. Zum Rücktitriren eines Ueberschusses von Kaliumpermanganatlösung benutzt v. Reis Mangansulfatlösung von gleichem Werthe wie jene. Man titrirt so weit zurück, bis noch die von 0,1 ccm Kaliumpermanganatlösung erzeugte Färbung übrig bleibt.

Statt des vorbeschriebenen ist in einigen Hüttenlaboratorien

b) das Kaliumchlorat-Verfahren von Hampe und Ukena in Gebrauch, das nach den Vereinbarungen der Kommission des Vereines deutscher Eisenhüttenleute für einheitliche Prüfungsverfahren in folgender Weise ausgeführt wird:

Grundlage des Verfahrens bildet die Ausscheidung von Mangansuperoxyd aus Mangansalzen beim Kochen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat. Der Niederschlag enthält geringe Mengen Eisen, weshalb er sich zu gewichtsanalytischer Bestimmung nicht eignet; für die Maassanalyse ist das ohne Belang; sind aber Kobalt, Blei und Wismuth in grösserer Menge vorhanden, so werden sie z. Th. mitgefällt und beeinträchtigen die Richtigkeit der Ergebnisse. Es genügt jedoch, den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag mit Salpetersäure und Oxalsäure zu lösen und nochmals mit Kaliumchlorat zu fällen. Kupfer, Nickel, Zinn und Phosphorsäure sind unschädlich. Bedingungen für das Verfahren sind: 1. die Flüssigkeit darf nur Nitrate enthalten und muss sehr koncentrirt sein; 2. Schwefelsäure beeinträchtigt die Manganfällung erst, wenn in erheblicherer Menge vorhanden, kann aber durch Ausfällen mittels Baryumnitrates unschädlich gemacht werden; 3. Salzsäure darf nicht anwesend sein.

Man löst von Stahl 5 g, von Eisenmangan 0,3, von Spiegeleisen 0,5, von strahligem und Thomaseisen 1 g, von manganärmerem Roheisen 2 g in einem Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt in 70 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, indem man zuerst 20, dann 10 ccm, und wenn sich die Reaktion gemässigt hat, den Rest zusetzt, lässt stehen, bis die Lösung nur noch einen schleimigen Rückstand zeigt, und erhitzt etwa

eine Minute, bis sie ganz klar ist. Zu Eisenmangan u. s. w. giebt man sämmtliche Säure auf einmal zu und löst auf dem Feuer. Man lässt die Flüssigkeit abkühlen, schüttet durch einen weithalsigen Trichter 11 g Kaliumchlorat in Krystallen zu, bringt den Kolben wieder auf das Feuer und kocht bei mässiger Flamme binnen 25 bis 40 Minuten auf 30 bis 40 ccm, bei Eisenmangan soweit als möglich ein. Die Chlordämpfe müssen ganz verschwunden und die Lösung klar sein, wenn das Mangan vollständig ausgefallen sein soll.

Es ist wesentlich, nicht bei zu grosser Flamme einzudampfen; zu rasches Einkochen ergiebt einen schleimigen, schwer löslichen Niederschlag.

Graues Roheisen löst man zunächst in 50 ccm Salpetersäure in einem Becherglase, dampft auf die Hälfte ein, verdünnt vorsichtig durch Hinabfliessenlassen an der Wand mit heissem Wasser ohne Aufrühren des Niederschlages, filtrirt durch ein Doppelfilter vorsichtig in den Fällungskolben, wäscht aus, dampft ein, setzt 11 g Kaliumchlorat zu und verfährt weiter wie mit anderen Proben.

Die koncentrirte Lösung wird mit Wasser äusserst vorsichtig, und ohne jedes Aufrühren des sehr feinen, leicht durchs Filter gehenden Niederschlages verdünnt, die klare Flüssigkeit durch ein Doppelfilter in einen zweiten Kolben gegossen und erst, wenn diese abgelaufen, der Niederschlag aufs Filter gebracht. Man spült den Kolben mit Wasser aus und wäscht, bis der Durchlauf Jodkaliumstärke nicht mehr bläut. Das Filtrat darf mit Salpetersäure und Kaliumchlorat keinen Niederschlag mehr geben und muss darauf geprüft werden. Schärfer ist die Prüfung durch Ueberführen eines etwaigen Manganrückhaltes in Uebermangansäure durch Kochen einer Probe des Filtrates mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd oder Wismuthetraoxyd und Filtriren durch ein geglühtes Asbestfilter. Sehr schwache Röthung kann als unwesentlich vernachlässigt werden.

Man lässt nun aus der Bürette 10 ccm Ferroammoniumsulfatlösung in den Fällungskolben fliessen, löst damit die hängengebliebenen Theile des Niederschlages, wenn nöthig unter schwachem Erwärmen, setzt den Trichter mit dem Niederschlag darauf, stösst das Filter durch, spült den Niederschlag mit wenig Wasser in den Kolben und lässt nun Titerflüssigkeit auf das Filter tropfen, welches rasch rein weiss wird.

In den Kolben selbst giebt man so viel Titerflüssigkeit, als zur Lösung des Niederschlages erforderlich ist mit etwas Ueberschuss, liest den Verbrauch ab, setzt verdünnte Schwefelsäure 1 : 3 zur Lösung und titrirt mit Kaliumpermanganat zurück. Die Titerstellung muss genau in derselben Weise erfolgen wie die Manganbestimmung selbst. Man übergiesst 0,1 g chemisch reines Kaliumpermanganat in einem Fällungs-

kolben mit 60 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, setzt unter gelindem Erwärmen einige Krystalle Oxalsäure zu bis zur Entfärbung, erhitzt zum Sieden, fügt 11 g Kaliumchlorat zu und verfährt weiter, wie oben angegeben. Die Titerflüssigkeiten erhalten eine solche Concentration, dass 1 ccm annähernd 1 mg bzw. 5 mg Mangan entspricht. An Stelle des Ferroammoniumsulfates kann auch Oxalsäure treten.

Soll nach diesem Verfahren das Mangan in Eisenerzen bestimmt werden, so wiegt man 5 g ein, löst in Salzsäure, filtrirt, schliesst den Rückstand auf, vereinigt die Lösungen, füllt auf $^1/_2$ Liter auf, entnimmt zweimal je 100 ccm zu Probe und Gegenprobe, dampft in Porzellanschalen zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure auf, spült mit wenig Wasser, hauptsächlich mit Salpetersäure in den Fällungskolben und verfährt weiter wie mit Eisenlösungen. — Reiche Manganerze mit geringem Kieselsäuregehalt kann man unmittelbar in Salpetersäure lösen unter Zusatz einiger Krystalle von Oxalsäure, welche einen unlöslichen Rückstand von Mangansuperoxyd in Lösung bringt. Ein kleiner Ueberschuss ist unschädlich, da er vom Kaliumchlorat sofort zerstört wird.

c) Andere volumetrische Verfahren. Das oben unter Erzanalyse beschriebene Verfahren des Rücktitrirens eines Ueberschusses zum Ausfällen von Mangansuperoxyd gebrauchter Kaliumpermanganatlösung von Meinecke[1]) hat dieser für Anwendung auf Eisen und Eisenmangan dahin abgeändert, dass die Lösung in 3 Vol. Schwefelsäure (1 : 4) und 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1,10) vorgenommen wird; die Oxydation der reducirend wirkenden kohligen Stoffe erfolgt dann durch 0,5 ccm Chromsäure (1 : 1) in Siedehitze. Die Chromsäure wird hiernach mit Chlorbarium, das Chromoxyd und das Eisenoxyd mit Zinkoxyd gefällt. Anstatt Zinksulfat wird der Fällungsflüssigkeit Zinkchlorid beigemischt. Während früher das Volumen der Niederschläge unberücksicht blieb, ist dies jetzt, nachdem noch Baryumchromat und -sulfat hinzugetreten sind, nicht mehr thunlich. Das gesammte Volumen beträgt so viel, dass man jetzt anstatt 1 g nur 0,9947 g Substanz einwägen darf, um genaue Ergebnisse zu erhalten. Noch besser ist es, vor dem Eintragen der Mangansulfatlösung in das Chamäleon eine partielle Filtration vorzunehmen.

Auf gasvolumetrischem Wege bestimmt Carnot[2]) den durch Behandlung des mittels Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Niederschlages von $Mn\,O, 5\,Mn\,O_2$ mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd freiwerdenden Sauerstoff und berechnet daraus den Mangangehalt. Das Verfahren krankt an der Unsicherheit, den genau der Formel entsprechenden Niederschlag zu erhalten.

[1]) Rep. f. anal. Ch. 1886, 252. St. u. E. **6**, 444.

[2]) Compt. rend. **116**, 1295, 1375; Rev. univ. **24**, 394.

Schneider[1]) überführt Mangan in Uebermangansäure und titrirt mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung

$$K_2Mn_2O_8 + 5H_2O_2 = 2MnO + K_2O + 5H_2O + 5O_2.$$

Man löst 2 g Stahl oder Roheisen in 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, erhitzt unter reichlichem Zusatze von Bleisuperoxyd oder Wismuthtetraoxyd zum Kochen, kühlt sofort nach dem Zusetzen unter häufigem Umschwenken ab und filtrirt durch ein mit Salpetersäure befeuchtetes Asbestfilter unter Absaugen.

Man titrirt das Filtrat mit Wasserstoffsuperoxyd, das mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser verdünnt und gegen eine Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt eingestellt ist. — An Stelle des theueren Wismuthtetraoxydes wird zum Oxydiren häufiger Bleisuperoxyd benutzt, das jedoch nicht selten manganhaltig ist. Man überzeugt sich von der Reinheit durch Erhitzen einer Probe Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge Bleisuperoxyd. Bei erneutem Erwärmen erhält man dann die rothe Lösung von Uebermangansäure, falls überhaupt Mangan vorhanden war. Chromhaltiger Stahl lässt sich nach diesem Verfahren nicht analysiren, weil Chromsäure entsteht. Proben mit mehr als 2% Mangan analysirt man besser nach Volhard-Wolff.

d) Kolorimetrisches Verfahren. Die auf die vorbeschriebene Weise hergestellte Lösung von Uebermangansäure ist verwendbar zur Farbenvergleichung mit einer Kaliumpermanganatlösung bekannten Gehaltes. Man stellt sie her durch Auflösen von 0,072 g des Salzes in 500 ccm Wasser, so dass 1 ccm 0,05 mg Mangan enthält. Die Lösung ist nur kurze Zeit haltbar und auch während derselben im Dunkeln aufzubewahren. Ledebur schreibt vor, 0,2 g Eisen in einem kaliberirten 100 ccm-Kolben mit 15—20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 unter Erhitzen zu lösen, nach dem Verjagen der rothen Dämpfe aufzufüllen bis zur Marke und nach gutem Mischen zu jeder Probe 10 ccm Lösung zu verwenden. Man versetzt sie in einem kleinen Becherglase mit 2 ccm Salpetersäure, erhitzt bis zum Sieden, entfernt die Flamme, setzt Bleisuperoxyd in geringem Ueberschusse (eine kleine Messerspitze voll) zu, mischt, erhitzt nach 2 Minuten zum Sieden, lässt die Flüssigkeit sich klären, giesst durch ein geglühtes und mit Kaliumpermanganat behandeltes, gut ausgewaschenes Asbestfilter in ein Eggertz'sches Rohr (s. o. S. 69), wäscht mit wenig Wasser bis zum farblosen Durchlaufen aus und mischt gut

[1]) Dingl. polyt. Journ. **269**, 224; Oesterr. Z. **40**, 46 u. 235; Leob. Jahrb. **40**, 475.

durch. In ein zweites Rohr bringt man 1—4 ccm Kaliumpermanganatlösung von oben angegebenem Gehalte, verdünnt vorsichtig, bis die Farbentöne in beiden Rohren gleich erscheinen (in durchfallendem Lichte), und berechnet den Mangangehalt in Procenten nach der Proportion

$$b : c = \frac{a}{4} : x,$$

worin a die Anzahl der Kubikcentimeter Vergleichslösung, b die Anzahl der Kubikcentimeter, auf welche sie verdünnt werden musste, c die Menge der zu untersuchenden Eisenlösung bedeutet.

Nickel. Geringe Mengen Nickel finden sich in vielen Roh- und schmiedbaren Eisensorten; absichtlich erzeugte Eisennickellegirungen (Nickelstahl) enthalten bis zu einigen Procenten.

Man löst 10 g Eisen oder 5 g Nickelstahl in Salzsäure (bzw. Königswasser) unter Erhitzen auf, oxydirt mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat, dampft zur Trockne, scheidet die Kieselsäure ab, nimmt mit Salzsäure und Wasser in der Wärme auf, filtrirt, versetzt das erhitzte Filtrat mit Chlorammonium und Ammoniak im Ueberschusse, fällt damit das Eisen aus, filtrirt ab, wiederholt die Fällung zweimal und vereinigt die Filtrate. Nachdem sie auf ein bequemes Volumen eingeengt, nöthigenfalls auch durch Eindampfen zur Trockne und Erhitzen die Ammonsalze verjagt sind, säuert man mit Essigsäure an, fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme Schwefelkupfer aus, filtrirt ab, fällt aus dem Filtrate nach Abstumpfen der überschüssigen Säure Mangan und Nickel mit Schwefelammonium, filtrirt ab und löst das Schwefelmangan mit sehr verdünnter (1 : 6) Salzsäure vom Filter und wäscht aus. Das Schwefelnickel wird durch Glühen in Nickeloxydul übergeführt und gewogen.

Ziegler[1]) löst 1 g Nickelstahl in Königswasser oder Salzsäure unter nachfolgender Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, scheidet durch Eindampfen die Kieselsäure ab, löst und filtrirt.

In einer Porzellanschale bringt er so viel Ammoniumborat mit Wasser und überschüssigem Ammoniak in Lösung, dass alle Chloride von Eisen, Mangan, Aluminium und Chrom sich zu Boraten umsetzen können. Man giesst die Probelösung langsam unter Umrühren in das kochende Ammoniumborat und erhält einen körnigen, sich gut absetzenden und leicht auswaschbaren Niederschlag, den man zweimal dekantirt, mit koncentrirtem Ammoniak und dann mehrere Male mit kaltem Wasser aussüsst oder nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen partiell filtrirt. Das Filtrat enthält alles Nickel.

[1]) Dingl. polyt. Journ. **285**, 144.

Aus dem auf etwa 100 ccm eingedampften Filtrat fällt man das Nickel mit reinstem Natriumhydroxyd als Nickeloxydulhydrat, verbrennt das Filter und glüht zuletzt über dem Gebläse unter Zusatz von Ammonnitrat und rauchender Salpetersäure und wägt.

Der Niederschlag ist nicht immer ganz frei von Eisenoxyd, Kieselsäure, Kupfer- und Kobaltoxyd und hat dann gelblich-grau-grüne Farbe. Kieselsäure wird durch Aufschliessen mit Natriumbisulfat, Kupfer durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff aus der Sulfatlösung abgeschieden. Die Trennung von den letzten Eisenresten erfolgt durch Wiederholung des Fällens mit Ammonborat. Kobalt kann vernachlässigt werden seines geringen Betrages halber.

Die Herstellung des Ammoniumborates muss aus reinen Ausgangsmaterialien in Platin- oder Porzellangefässen erfolgen.

Das Verfahren von Moore, das bei der Erzanalyse beschrieben ist, kann auch für Eisen Anwendung finden.

Ledebur bedient sich auch hier des Aetherverfahrens zur Abscheidung des Eisens. Aus der eisenarmen Chloridlösung wird der Aether verjagt, mit Wasser verdünnt, Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, im Filtrate nach Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Oxydation des Eisenrestes mit Salpetersäure dieser nach dem Acetatverfahren abgeschieden, das Nickel aus dem Filtrate von diesem aber in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Elektrolytische Bestimmung. Neumann[1]) hat für die Bestimmung des Nickels im Nickelstahl folgendes Verfahren als einfach und rasch ausführbar erprobt. 5 g, von nickelreichem Stahl 2,5 g Bohrspäne werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der ausgeschiedene Kohlenstoff und das Ferrosulfat mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, wodurch man sofort eine klare gelbe Lösung erhält. Diese Lösung versetzt man in einem 500 ccm-Kolben mit Ammonsulfatlösung, fällt das Eisen mit einem Ammoniaküberschuss, kocht auf, füllt nach kräftigem Durchschütteln mit Wasser zur Marke auf und lässt absitzen. 100 ccm der klaren Lösung, entnommen mit der Pipette oder nach dem Filtriren durch ein trockenes Filter, werden mit so viel Ammonsulfat versetzt, dass dessen Menge in der Lösung etwa 10 g beträgt, ferner mit 30 bis 40 g Ammoniak und 20 bis 60 g Wasser auf 50 bis 60° erwärmt und mit einer Stromdichte von 1 bis 2 A bei 3,5 bis 4 V Spannung elektrolysirt. Nach etwa 2 Stunden ist die Elektrolyse beendet. Silicium, Phosphor, Kohlenstoff und Chrom (sofern es nicht als Säure vorhanden ist) beeinträchtigen die Ergebnisse nicht; von Mangan werden höchstens Spuren mit abgeschieden.

---

[1]) St. u. E. **18**, 910.

Campbell und Andrews[1]) versetzen die salpetersaure Lösung von 1 g Nickelstahl mit einer Lösung von 13 g Natriumpyrophosphat in 75 ccm warmem Wasser, hierauf mit 20procentiger Natriumkarbonatlösung bis zur Wiederauflösung des weissen Niederschlages von Eisenpyrophosphat unter Vermeidung eines Ueberschusses, welcher die nachfolgende Fällung des Nickels unvollständig machen würde, filtriren die Lösung durch Asbest, fügen zum Filtrate 2 g in 25 ccm Wasser frisch gelöstes Kaliumxanthat, verstopfen die Flasche, schütteln öfter während 10 Minuten, nach denen das Nickel vollständig, fast frei von Eisen und Mangan, aber kupferhaltig ausgefallen ist. Dann wird rasch über Asbest filtrirt, mit 1procentiger Kaliumxanthatlösung ausgewaschen, mit frisch verdünnter rauchender Salpetersäure vom Filter gelöst, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen, bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingeengt, verdünnt, das Kupfer in der Hitze mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat vom Kupferniederschlag vom Schwefelwasserstoff befreit, der geringe Eisengehalt mit ganz wenig Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, mit Ammoniak gefällt, die Fällung wiederholt und das Filtrat, die ammoniakalische Lösung von Nickelsulfat, nach Zugabe von 3 g Dinatriumpyrophosphat und 25 ccm starkem Ammoniak in einer Platinschale mit einem Strom von 0,14 A auf 100 qcm Elektrodenfläche 12 Stunden elektrolysirt.

Das kolorimetrische Verfahren, welches Spüller[2]) angiebt, genügt selbst als blosse Betriebsprobe nur sehr mässigen Ansprüchen.

Aluminium. Für die Bestimmung macht es selbstverständlich einen grossen Unterschied aus, ob man es mit Aluminiumeisen grösseren Aluminiumgehaltes (bis 10 %) oder mit einem durch Aluminium desoxydirten Flusseisen zn thun hat, das nur Spuren davon enthält.

Aluminiumeisen löst sich leicht in Säuren. Die Lösung wird dann behandelt wie die eines thonerdehaltigen Erzes (s. o.). Schwierig ist dagegen die Bestimmung sehr kleiner Aluminiummengen neben viel Eisen, wenn man die üblichen Trennungsverfahren anwendet, aber leicht ausführbar mittels der Aethertrennung.

Nach Carnot[3]) fällt Aluminiumoxyd in schwach essigsaurer Lösung als neutrales Phosphat beim Kochen vollständig nieder selbst in Gegenwart grosser Mengen Eisen, falls dieses als Ferrosalz vorhanden ist. Er löst 10 g Eisen in Salzsäure, neutralisirt das Filtrat nahezu mit Ammoniak, dann mit Natriumkarbonat, setzt Natriumthiosulfat und, wenn die Lösung farblos geworden ist, 2—3 ccm koncentrirte Natriumphosphat-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 125.
[2]) Chem. Z. **21**, 243.
[3]) Compt. rend. **111**, 914.

sowie 20 ccm Natriumacetatlösung zu und hält die Flüssigkeit etwa $^3/_4$ Stunden im Sieden, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, behufs Abscheidung von Kieselsäure zur Trockne verdampft, mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, filtrirt, auf 100 ccm verdünnt und das Aluminium abermals gefällt, wie oben angegeben wurde. Der Niederschlag von Aluminiumphosphat wird geglüht und gewogen; er enthält 22,18 % Al.

Dasselbe Verfahren in etwas abgeänderter Weise beschreiben Stead[1]) und Borsig[2]), welch letzterer die Reduktion der Eisenlösung durch Vornahme der Operationen (Lösen, Fällen, Auswaschen) unter Luftausschluss ersetzt.

Ziegler[3]) scheidet erst die Kieselsäure ab, reducirt das Eisenchlorid mit Natriumhypophosphit, fällt das Aluminiumoxyd mit Zinkoxyd, filtrirt, löst den Niederschlag, wiederholt die Fällung mit Zinkoxyd, löst und fällt noch zweimal mit Ammoniak und reinigt den Niederschlag nach dem Glühen noch durch Schmelzen mit Natriumkaliumkarbonat.

Schöneis[4]) schmilzt die durch Lösen des Stahles mit Salpetersäure und Abdampfen zur Trockne erhaltenen Oxyde mit aluminiumfreiem Aetzkali, löst in Wasser, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt das Aluminiumoxyd mit Ammoniak; aus basisch erzeugtem Stahl erhält man kieselsäurefreie, aus Aluminiumeisen, in sauer ausgekleideten Oefen und im Tiegel erzeugten Stahl kieselsäurehaltige Thonerde. In letzterem Fall ist vor dem Wägen die Kieselsäure mit Flusssäure zu verjagen.

Schneider[5]) erhebt gegen die beschriebenen Verfahren den Einwand, dass die Bestimmung der sehr geringen, im Flusseisen vorkommenden Aluminiummengen durch Verunreinigungen der Reagentien ungenau werden. Er benutzt deshalb zur Trennung nur Stoffe, die sowohl leicht rein beschafft, als auch leicht auf ihre Reinheit geprüft werden können, Ammoniak, Weinsäure und Schwefelammonium.

12 g Flusseisen werden in 150 ccm Salpetersäure vom sp. Gew. 1,2 vorsichtig eingetragen und bis zu völliger Lösung schwach erhitzt. Hierzu giebt man 12 g Weinsäure und 400 ccm verdünntes Ammoniak (1 : 1), wodurch zwar ein starker Niederschlag entsteht, der sich aber beim Erhitzen auf 100° zu einer sehr dunklen, klaren Flüssigkeit wieder

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **8**, 965.
[2]) St. u. E. **14**, 6.
[3]) Dingl. polyt. Journ. **275**, 526.
[4]) St. u. E. **12**, 527.
[5]) Oesterr. Z. **40**, 471.

löst. In einem 2 Liter fassenden Kolben verdünnt man stark mit heissem Wasser, setzt 100 ccm frisch mit Schwefelwasserstoff gesättigtes verdünntes Ammoniak (1 : 1) hinzu, schüttelt gut durch und füllt auf zwei Liter auf. Nach dem Absitzen filtrirt man durch ein mit Säure gut ausgewaschenes trockenes Filter, dampft vom Durchlauf 1,5 Liter gleich 9 g Flusseisen unter mehrmaligem Zusatze von etwas Salpetersäure zur Trockne, erhitzt bis zum Verglimmen des Rückstandes, verjagt die Kieselsäure mit wenig Flusssäure und Schwefelsäure und behält so neben Thonerde auch Titansäure und Vanadinsäure im Rückstande. Diesen verreibt und schmilzt man mit Natriumkarbonat, löst die Schmelze in Schwefelsäure und fällt die Thonerde mit Ammoniak.

Rozicki[1]) verbrennt das gepulverte Aluminiumeisen im Sauerstoffstrome, glüht weiter in einem Strome trockenen Salzsäuregases und behält im Platinschiffchen nur durch Kieselsäure verunreinigte Thonerde, welche vor dem Wägen noch mit Flusssäure zu behandeln ist. Da dürfen freilich andere, nicht flüchtige Chloride nicht anwesend sein, was doch häufig der Fall ist.

Das Aethertrennungsverfahren besitzt so grosse Vorzüge vor den meisten der vorbeschriebenen Methoden, dass es dieselben mehr und mehr verdrängt. Man löst das zu untersuchende Eisen (5—10 g) in Salzsäure, scheidet durch Eindampfen die Kieselsäure ab, löst in Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab, koncentrirt die Lösung durch Eindampfen unter gleichzeitiger Oxydation mit Salpetersäure bis auf etwa 12 ccm und behandelt sie nun im Schüttelapparat. Aus der Lösung der nicht vom Aether gelösten Chloride fällt man die Thonerde als Phosphat, wie oben unter „Analyse der Erze“ beschrieben ist.

Chrom. Chromstahl ist in Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Königswasser) löslich, Chromeisen (Ferrochrom) nicht oder nur unvollständig. Diese Legirung muss vielmehr durch Schmelzen gelöst oder durch Schmelzen oxydirt und gelöst werden.

Nach Clark[2]) lässt sich das sehr fein gepulverte Chromeisen durch anhaltendes schwaches Erhitzen mit einer Mischung von 2 Theilen frisch gebrannter Magnesia und 3 Theilen gepulvertem Natriumhydroxyd zu Chromsäure oxydiren und in höherer Temperatur durch Schmelzen als Natriumchromat in Lösung bringen. Durch Glühen mit $Ca(OH)_2$ erfolgt Oxydation nur bis zu Chromoxyd, das nachträglich mit dem vorstehenden Gemische höher zu oxydiren und zu lösen ist. Chromarme Legirungen lassen sich im Verbrennungsrohre gut mit Schwefelkohlenstoffdampf in Sulfid überführen, das dann weiter behandelt wird wie

[1]) Monit. scientif. **6**, 815.

[2]) Journ. of anal. and appl. Ch. **6**, 413.

vorstehend angegeben. Da mindestens 2, oft 4 Schmelzungen erforderlich sind, können die Verfahren nicht empfohlen werden.

Ziegler[1]) schmilzt 0,5 g Chromeisen im Silbertiegel mit 6 g Natriumhydroxyd und 3 g Salpeter; er erhitzt anfangs so schwach, dass erst nach $^1/_2$ Stunde die Masse vollständig geschmolzen und damit der Aufschluss erreicht ist. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne gedampft, in Wasser gelöst, filtrirt und mit etwas Natriumkarbonat haltendem Wasser gewaschen. Die Trennung vom Eisen ist so gut wie vollständig; trotzdem ist der Niederschlag weiter zu untersuchen, und zwar durch Lösen in Salzsäure auf einen unaufgeschlossenen Rückstand an Legirung, durch Schmelzen eines Teiles mit Salpeter und Soda auf Chrom.

Namias[2]) schmilzt 1 g Chromeisen mit 8—10 g trockenem Kaliumbisulfat und erhält etwa 1 Stunde im Flusse, nimmt vom Feuer, setzt nochmals 2—3 g Kaliumbisulfat zu und schmilzt einige Minuten, damit sich die durch das anhaltende Schmelzen entstandenen und schwer löslichen Sulfate in neutrale umwandeln. Die Schmelze wird durch Kochen mit Salzsäure und Wasser in Lösung gebracht, die Kieselsäure abfiltrirt, geglüht und gewogen; enthält sie noch etwas Chromoxyd, so ist das Schmelzen zu wiederholen. Das Filtrat wird mit Natronlauge möglichst neutralisirt und mit 2 g aufgeschwemmter Magnesia versetzt. Hat sich der Niederschlag in der Wärme vollständig abgesetzt, so wird abfiltrirt, gewaschen, geglüht, mit Salpeter und Soda geschmolzen, das Chrom oxydirt und die Lösung der Schmelze vom Rückstande getrennt. Sie enthält das Chrom als Natriumchromat.

Spüller und Brenner[3]) schmelzen Chromeisen wie Chromerz (s. o.) mit Natriumhydroxyd und Natriumsuperoxyd. Da ersteres häufig etwas Wasser enthält, was zum Spritzen Anlass giebt, so haben sie das Verfahren abgeändert, wie folgt: 0,35 g sehr fein gepulverter Legirung wird in der Silberschale mit 2 g möglichst trockenem gepulverten Aetznatron mittels eines Silberspatels innig gemischt und mit 4 g Natriumsuperoxyd überschichtet. Man erhitzt zuerst stark, bis die Probe zu schmelzen beginnt (in 1—2 Minuten) und setzt dann den Brenner rasch zur Seite, um zu heftigen Verlauf der Oxydation zu vermeiden. Infolge der Reaktionswärme schmilzt fast der ganze Schaleninhalt; noch festes Natriumsuperoxyd wird mit dem Spatel in die Schmelze gebracht und verflüssigt. Ist die erste kräftige Einwirkung vorüber, so erhitzt man wieder mit grosser Flamme, erhält 10 Minuten im Schmelzen, trägt vor-

[1]) Dingl. polyt. Journ. **274**, 513.
[2]) St. u. E. **10**, 977.
[3]) Chem. Z. **21**, 3; St. u. E. **17**, 101.

sichtig unter Umrühren 5 g Natriumsuperoxyd ein, steigert die Temperatur, bis die ganze Masse vollständig dünn fliesst und trägt nach weiteren 30 Minuten nochmals 5 g Natriumsuperoxyd ein. War die Probe fein genug gepulvert, so ist nach weiteren 20 Minuten die Oxydation vollständig. Nun trägt man nochmals 5 g Natriumsuperoxyd in die Schmelze, verrührt sie mittels des Silberspatels und löscht sofort die Flamme. Der letzte Zusatz hat nur den Zweck, die Menge des unzersetzten Oxydationsmittels in der Schmelze zu erhöhen und dadurch das Lösen zu beschleunigen, wozu auch ein Ausbreiten der Schmelze an der Schalenwand beiträgt. Das weitere Verfahren ist dasselbe wie bei Erz beschrieben.

Von Chromstahl werden 2 g in 20 ccm koncentrirter Salzsäure gelöst, mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand in eine Silberschale gebracht und wie Chromeisen behandelt. In mässiger Erhitzung erfolgt die Umsetzung der Sulfate ruhig, und die Masse backt zum Theil zusammen. Dann kann man stärker erhitzen u. s. w.

Die Titration von Chromstahlen mit geringem Chromgehalt erfolgt nach Zulkowsky. 250 ccm des Filtrates (= 1 g Stahl) werden in einem hohen, engen Becherglase mit 10 ccm 10 %-iger Jodkaliumlösung und bei bedecktem Glase mit chlorfreier Salzsäure (spec. Gew. 1,12) versetzt; genau ebenso verfährt man mit 20 ccm auf 250 ccm zu verdünnender Kaliumbichromatlösung, die 0,9833 g $K_2 Cr_2 O_7$ auf 1 l enthält, lässt beide Proben 15 Minuten im Dunkeln stehen und titrirt mit Natriumhyposulfitlösung, die 4,96 g $Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$ in 1 l enthält unter Zusatz von Stärkekleister. Die Berechnung ist sehr einfach, da die 20 ccm Bichromatlösung genau 0,007 g Chrom enthalten.

Fresenius und Hintz[1]) schliessen auf und trennen vom Eisen im Chlorstrome. Die Trennung des Chroms von Eisen erfolgt bei den Aufschliessungsverfahren von Clark, Ziegler, Namias, Spüller und Kalman von selbst. Hat man dagegen eine Lösung in Säure, so wird sie auf eine der folgenden Weisen vorgenommen:

Nach Galbraith[2]) werden 5 g Roheisen oder Stahl bei Luftabschluss[3]) in einem Gemische von 200 ccm Wasser mit 25 ccm Salzsäure

[1]) Z. f. anal. Ch. **29**, 28.

[2]) Dingl. polyt. Journ. **226**, 399.

[3]) Der Luftabschluss ist deshalb unbedingt nöthig, weil das Eisenchlorid durch Baryumkarbonat gefällt wird, während das Chlorür in Lösung bleibt. Den Luftabschluss erreicht man am einfachsten durch einen vorgelegten, mit etwa 30 ccm destillirtem Wasser gefüllten Kolben, in welchen eine rechtwinklig gebogene Entwickelungsröhre eintaucht. Durch eine Schlauchverbindung mit Quetschhahn kann man die Verbindung beider Kolben herstellen oder unterbrechen.

von 1,12 spec. Gew. gelöst. Man kocht einige Zeit, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, lässt dann so viel Wasser aus einem vorgelegten Kolben übersteigen, dass die Flüssigkeit auf etwa 400 ccm verdünnt ist, lässt erkalten und setzt, ohne zu filtriren, vorsichtig Baryumkarbonat in geringem, aber deutlich erkennbarem Ueberschusse hinzu, verkorkt die Flasche luftdicht und lässt mindestens 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Von dem gefällten Chromoxyd filtrirt man das Eisenchlorür ab. Man wäscht rasch mit kaltem Wasser aus, spritzt den Rückstand in ein kleines Becherglas, löst ihn in Salzsäure, erhitzt auf dem Drahtnetze zum Kochen (ohne die ungelöste Kohle u. s. w. abzufiltriren) und fällt durch Ammoniak in vorsichtigem Ueberschusse. Da der Niederschlag von Chromoxyd öfters durch wenig Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt ist, schmilzt man ihn nach dem Auswaschen und Trocknen mit 3 g Soda und 0,5 g Salpeter, filtrirt das Natriumchromat und Natriumsilikat ab, dampft (zur Abscheidung der Kieselsäure und Reduktion der Chromsäure) mit Alkohol und Salzsäure zur Trockne und fällt im Filtrate mit Ammoniak das Chromoxyd.

Reinhardt[1]) löst 10 g Stahl oder Eisen in 100 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19, oxydirt mit Kaliumchlorat, dampft auf 50 ccm ein, filtrirt den Rückstand ab, erhitzt zum Sieden und reducirt durch allmählichen Zusatz von 10—20 ccm einer Lösung von Natriumhypophosphit (200 g in 400 ccm kaltem Wasser gelöst und nach einigen Tagen filtrirt); dann versetzt er mit Zinkoxydmilch im Ueberschusse, filtrirt den Niederschlag vom Chromoxyd ab, wäscht aus, löst ihn mit heisser Salzsäure, wiederholt die Reduktion mit ein wenig Hypophosphit, fällt wieder mit Zinkoxyd und wäscht aus. Nach abermaligem Lösen wird zweimal mit Ammoniak gefällt und so vom Zink getrennt. Den gut ausgewaschenen Niederschlag schmilzt man sammt dem in Säuren unlöslichen Rückstand mit 8 g eines Gemisches aus 4 Theilen abgeknistertem Kochsalz, 1 Theil entwässerter Soda und 1 Theil Kaliumchlorat (oder einem der anderen oben angegebenen oxydirenden Schmelzgemische). Die Schmelze wird in Wasser gelöst; die Lösung enthält das Chrom als Natriumchromat.

Donath[2]) behandelt Roheisen mit geringen Chromgehalten folgendermaassen. 3 g Roheisen werden in Salzsäure (1 : 1) gelöst und erhitzt bis zum Sieden; in einer anderen Schale erhitzt er eine Lösung von Natriumkarbonat. Beide werden bis zur starken Röthung mit Kaliumpermanganat versetzt. Hierauf lässt er die Eisenlösung langsam in das Natriumkarbonat fliessen. Eisen und Mangan fallen aus, Chrom

[1]) St. u. E. **9**, 404.
[2]) St. u. E. **14**, 446.

wird oxydirt und bildet Natriumchromat. Den Ueberschuss von Kaliumpermanganat zerstört man mit Alkohol. Jetzt wird filtrirt und ausgewaschen, das Chrom aber im Filtrate gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt. In letzterem Falle wird man die Lösung mit Niederschlag besser auf ein bestimmtes Volumen auffüllen und partiell filtriren.

Stead[1]) trennt das Chrom vom Eisen durch Ausfällen als Phosphat aus der mit Natriumhyposulfit und Natriumacetat versetzten, neutralisirten Lösung. Durch Schmelzen des Niederschlages mit Magnesiagemisch (s. o. bei Clark) wird das Chrom oxydirt; die Lösung der Schmelze enthält das gebildete Natriumchromat.

In allen den Fällen, wo das chromhaltige Eisen in Säure löslich ist, empfiehlt sich zur Trennung immer in erster Linie das Aetherverfahren (s. o. S. 10—12).

Die Bestimmung des Chroms auf gewichtsanalytischem Wege erfolgt, wie oben bei der Erzanalyse angegeben ist.

Für die titrimetrische Bestimmung bedient man sich des Verfahrens von Schwarz[2]); man belässt in der Regel die Niederschläge bei der Flüssigkeit, füllt auf ein bestimmtes Volumen (500 ccm) auf, filtrirt durch ein trockenes Filter und entnimmt einen bestimmten Theil zur Titration. Die Massflüssigkeiten sind: 14 g Eisenammoniumsulfat in 1 l Wasser und Kaliumpermanganatlösung, von der 1 ccm = 0,00423 g Eisen entspricht. 100 ccm der Chromlösung verdünnt man mit Wasser auf 1 l, säuert mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) an und titrirt den Ueberschuss zurück bis zur Rothfärbung. Von Stahl benutzt man einen grösseren Theil der Lösung (1/4 Liter) und setzt entsprechend mehr Schwefelsäure zu. Die Menge des Chroms findet man durch Multiplikation des Eisentiters vom Eisenammoniumsulfat mit 52,14 : 168 = 0,3103, da 3 Aeq. Ferrosulfat durch 1 Aeq. Chrom zu Ferrisulfat oxydirt werden.

Von Chromstahl löst man nach Schneider[3]) 2 g in verdünnter Schwefelsäure, oxydirt mit 5 ccm Salpetersäure sp. Gew. 1,4, versetzt nach dem Wegkochen der Untersalpetersäure mit 5 g Bleisuperoxyd, kocht 1/4 Stunde, verdünnt, kühlt ab und filtrirt vom Ueberschusse des Oxydationsmittels ab. Das ammoniakalisch gemachte Filtrat kocht man kurze Zeit zur Zerstörung der entstandenen Uebermangansäure, bis die Lösung über dem Eisenoxydniederschlag rein gelb ist. Diesen löst man durch Schwefelsäurezusatz, lässt erkalten, filtrirt durch ein Asbestfilter, falls die Lösung durch Mangansuperoxyd getrübt ist, verdünnt auf 1 l und titrirt wie oben angegeben. Ist der Chromgehalt

[1]) Journ. Iron and Steel Inst. **48**, 160.
[2]) Fresenius, Quant. Analyse I 381.
[3]) Oesterr. Z. **40**, 235.

so gering (unter 0,1%), dass die Lösung über dem Eisenoxyd nicht gelb erscheint, so filtrirt man nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen partiell; durch Ansäuern mit Schwefelsäure werden jetzt auch Spuren von Chrom durch Gelbfärbung sichtbar.

Perrault[1]) bedient sich zum Titriren der Blaufärbung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd. Titerflüssigkeiten sind käufliches Wasserstoffsuperoxyd, verdünnt auf 1 : 10, und normale Kaliumbichromatlösung, von der 3 ccm auf 1 l verdünnt werden.

Ein colorimetrisches Verfahren wird von Hillebrand[2]) angegeben.

Wolfram. Wolframstahl ist in Säuren löslich, Wolframeisen (Ferrowolfram) ebenso, metallisches Wolfram nur unvollkommen. Die Grundlage aller Bestimmungsverfahren ist die Ueberführung des Wolframs in Wolframsäure und Reindarstellung dieser zum Wägen.

Wolframstahl löst man in verdünnter Salpetersäure, setzt Schwefelsäure zu und verdampft, wie oben bei der Bestimmung des Siliciums nach Brown beschrieben, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Das auf dem Filter erhaltene Gemenge von nicht ganz eisenfreier Wolframsäure und Kieselsäure wird behufs Verjagung der letzteren mit Flusssäure behandelt, die Wolframsäure aber geglüht und gewogen. Nach den Beobachtungen von Auchy[3]) ist der Rückhalt an Eisen immer nahezu gleich gross, nämlich bei niedrigen Wolframgehalten (unter 1%) 0,02 bis 0,03%, bei höheren 0,03 bis 0,04%, der auch durch Waschen mit erwärmter Salzsäure nicht zu entfernen ist. Soll die Wolframsäure ganz rein dargestellt werden, so führt man sie durch Schmelzen mit Natriumkarbonat in Natriumwolframat über, dampft die Lösung der Schmelze mit Salpetersäure zur Trockne, löst, filtrirt, wäscht mit verdünnter Ammonnitratlösung aus, löst in warmem verdünnten Ammoniak, dampft in einem Platingefäss vorsichtig zur Trockne, glüht und wägt.

Wolframeisen löst sich leichter in Königswasser, hinterlässt aber auch damit noch häufig einen ungelösten Rückstand infolge Einschlusses kleiner Mengen in Wolframsäure. Da dieser doch durch Schmelzen aufgeschlossen werden muss, so beschreitet man besser sofort den Weg des oxydirenden Schmelzens und benutzt dazu entweder Natriumkarbonat und Kaliumnitrat oder Natriumhydroxyd mit Natriumsuperoxyd (s. o. unter Erzanalyse) oder Kaliumbisulfat oder endlich nach Wdowiszewski[4]) Dittmar'sche Mischung, d. i. eine Schmelze von 3 Theilen Kaliumnatriumkarbonat mit 2 Theilen Boraxglas.

---

[1]) Monit. scientif. **6**, 722.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 454.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 239.

[4]) St. u. E. **15**, 675.

Metallisches Wolfram wird entweder durch Rösten, nach Preusser[1]) lediglich an der Luft, nach Ziegler[2]) mit entwässertem Ammonnitrat, in Wolframsäure und diese durch Schmelzen mit einem Alkalisalze in Wolframat übergeführt oder mit einem der oxydirenden und lösenden Schmelzmittel behandelt. Das erhaltene Wolframat wird durch Lösen und Eindampfen mit Salpetersäure weiter behandelt wie vorbeschrieben.

Schmilzt man mit Kaliumbisulfat, so hinterbleibt beim Lösen mit Kieselsäure verunreinigte Wolframsäure (s. o.). Namias[3]) erzielt die Natriumwolframatlösung durch Behandeln der feingepulverten Legirung mit einer koncentrirten Lösung von Natriumhydroxyd oder Natriumkarbonat in Siedehitze unter Zusatz vom Bromwasser.

Kupfer. Alle Bestimmungsverfahren des Kupfers in Eisenarten haben die Abscheidung als Schwefelkupfer gemein, sei es durch Schwefelwasserstoff oder durch Sulfide. Beim Lösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure hinterbleibt sämmtliches Kupfer im Rückstande, beim Lösen in Salzsäure wenigstens z. Th., so dass dieser nie ununtersucht bleiben darf. Auch wenn nicht oxydirend gelöst wird, bilden sich doch so grosse Mengen Ferrisalz, dass beim Fällen mit Schwefelwasserstoff nicht nur viel Zeit zu deren Reduktion erforderlich ist, sondern auch grosse Mengen Schwefel ausgeschieden werden, welche die weitere Behandlung des Niederschlages erschweren. Eine vorgängige Reduktion vor der Kupferfällung ist deshalb sehr zu empfehlen. Eine genügend ferrisalzfreie Lösung erhält man schon bei der nach der Schwefelwasserstoffmethode ausgeführten Schwefelbestimmung (s. u.); soll dagegen das Kupfer in besonderer Einwage bestimmt werden (diese muss immer gross sein, da die Kupfergehalte der verschiedenen Eisenarten nur klein zu sein pflegen; der vor einigen Jahren von Creuzot hergestellte Kupferstahl hat irgend welche Bedeutung nicht erlangt), so löst man 10 g Eisen in 100 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19, oxydirt mit Salpetersäure, Kaliumchlorat oder 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd, erwärmt 10 Minuten zur Zerstörung des Ueberschusses von letzterem, engt ein auf 50 ccm, reducirt nach Reinhardt[4]) mit 5 g Natriumhypophosphit, welches selbst in koncentrirter Lösung und bei starkem Ueberschuss unter Erhitzen bis zum Sieden in kurzer Zeit wirkt, und leitet in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Das Natriumhypophosphit muss, weil hygroskopisch, in dicht schliessenden

---

[1]) Z. f. anal. Ch. **28**, 178.
[2]) Chem Z. **13**, 1060; Dingl. polyt. Journ. **274**. 513.
[3]) St. u. E. **11**, 757.
[4]) St. u. E. **9**, 404.

Gefässen aufbewahrt werden und findet Verwendung in Lösungen mit kaltem Wasser (1 : 2) oder auch als festes Salz; es zersetzt Schwefelwasserstoff nicht, so dass ein Ueberschuss nicht entfernt zu werden braucht. Nach vollständigem Absitzen wird filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filter enthält jetzt neben dem gefällten Schwefelkupfer auch den Lösungsrückstand. Man spritzt den Filterinhalt in ein Becherglas, wäscht und verbrennt das Filter, bringt die Asche zum Niederschlage, fügt Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 und 1—2 g Kaliumchlorat hinzu, erwärmt bis zu völliger Lösung, scheidet durch Eindampfen die Kieselsäure ab, filtrirt, fällt aus dem Filtrat entweder das Kupfer nochmals als Schwefelkupfer und wägt es nach erfolgtem oxydirenden Glühen als Gemenge von Kupfersulfür und Kupferoxyd, oder man verjagt die Salzsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure und fällt aus der Sulfatlösung das Kupfer elektrolytisch.

Zur Reduktion der Eisenchloridlösung empfiehlt de Koninck[1]) an Stelle des Natriumhyposulfit das Natrumbisulfit, und das Ausfällen des Schwefelkupfers bewirkt v. Reis[2]) durch Ammoniumsulfokarbonat. Er verdünnt die Fällungsflüssigkeit auf 600 — 700 ccm, fügt 10 ccm Ammoniumsulfokarbonat unter Umrühren zu und setzt das Rühren einige Zeit fort. Bei ruhigem Stehen setzt sich der dunkelbraune Niederschlage von Schwefelkupfer schnell ab und kann filtrirt werden. Ausgewaschen wird mit Wasser, welches im Liter 10 ccm Ammoniumsulfocarbonat und 20 ccm koncentrirte Salzsäure enthält.

Das Ammoniumsulfokarbonat wird hergestellt durch anhaltendes Schütteln von 250 ccm koncentrirtem Ammoniak, 250 ccm 95%-igem Alkohol und 50 ccm Schwefelkohlenstoff. Ist der Schwefelkohlenstoff gelöst, so wird die dunkelrothe Flüssigkeit mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt.

Ledebur zieht das Lösen des Eisens unter Luftausschluss der Reduktion der Ferrisalze vor. Nach seiner Angabe besteht der Schwefelwasserstoffniederschlag fast nie nur aus Schwefelkupfer, sondern soll in der Regel auch Schwefeleisen, zuweilen Schwefelantimon enthalten. Das Verfahren bei Berücksichtigung dieser Elemente ist unten bei Arsen beschrieben.

Kolorimetrisches Verfahren von Perillon[3]) nach Ziegler. Verglichen werden Lösungen von Kupferoxydammoniak, die man durch vorsichtiges Ueberneutralisiren von Kupfernitrat erhält. Vergleichslösungen stellt man sich her aus reinstem Elektrolytkupfer durch

[1]) Rev. univ. **84**, 235.
[2]) St. u. E. **11**, 238.
[3]) Dingl. polyt. Journ. **285**, 142.

Lösen in Salpetersäure und Zusatz von soviel Ammoniak, bis sich der Niederschlag eben gelöst hat, ja nicht mehr, da ein Ueberschuss den Farbenton verändert; man benutzt zwei Normale mit 2 und 0,2 mg Kupfer in 1 ccm.

Die Probeflüssigkeiten erhält man durch Lösen des Schwefelkupfers in Salpetersäure. Die Vergleichung selbst erfolgt in getheilten Röhren nach Art der Eggertz'schen Kohlenstoffbestimmung, indem man die Probelösung mit Wasser verdünnt bis zu gleicher Färbung mit der Normale.

Ziegler benutzt Röhren von 1,5 cm l. W., getheilt in 0,2 ccm, I = 24 ccm
„ 1,2 „ „ „ „ „ 0,1 „ I = 16 „
„ 0,9 „ „ „ „ „ 0,1 „ I = 9 „
Länge 15—16,5 cm.

Bei grosser Einwage lassen sich noch sehr geringe Kupfermengen genau bestimmen.

Arsen und Antimon. Für die Bestimmung von Arsen in den verschiedenen Eisenarten kann man sich entweder der Ausfällung desselben als Arsensulfid und Ueberführung in Magnesiumarsenat oder der Destillation als Arsenchlorid und Fällung mit Magnesiamischung bedienen.

Beim Lösen von Eisen in Salzsäure wird, wenn die Lösung nicht sehr sauer ist, kein Arsenwasserstoff gebildet; noch sicherer behält man nach v. Reis[1]) alles Arsen im Rückstande, wenn die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) erfolgt.

Fällung als Schwefelarsen. Man löst 10—50 g Eisen in Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 und verfährt zunächst wie bei der Kupferbestimmung. Nach dem Abscheiden der Kieselsäure und (bei Roheisenanalysen) des Graphites versetzt man die Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Kalihydrat und Schwefelnatrium und erwärmt; während das Kupfer, auf dessen Anwesenheit immer gerechnet werden muss, als Schwefelkupfer ausfällt, bleibt das Arsensulfid in Lösung. Nach der Trennung beider durch Filtriren fällt man letzteres durch Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure aus, lässt einen Tag ruhig stehen, filtrirt, bringt den Niederschlag, sofern er z. Th. mit auf das Filter gelangt ist, in das Becherglas zurück, oxydirt mit Salzsäure und Kaliumchlorat, filtrirt die noch nach Chlor riechende Lösung durch ein kleines Filter, engt sie auf ein ganz geringes Volumen ein und fällt nach Zusatz von Weinsäure und starkem Ammoniak, durch das ein Niederschlag nicht entstehen darf, mit Magnesiamischung. Zum Absitzen braucht der Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat volle 24 Stunden und gewöhnliche Temperatur. Man filtrirt, wäscht mit ammoniakalischem

[1]) St. u. E. 9, 720.

Wasser aus, entfernt den ziemlich trocken gesogenen Niederschlag vom Filter in einen Porzellantiegel, trocknet das Filter, tränkt es mit Ammoniumnitrat, äschert ein und vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, den man vorsichtig im Luftbade trocknet, sehr allmählich stärker erwärmt und zuletzt vorsichtig glüht, um das Magnesiumarsenat zu wägen. Bei nicht zu kleinen Arsenmengen soll nach v. Reis[1]) kräftiges Rühren genügen, um den Niederschlag von Ammoniummagnesiumarsenat vollständig zur Ausscheidung und 15 Minuten langes Stehen, um ihn zum Absitzen zu bringen.

Etwa anwesendes Antimon, das aber im Eisen nur sehr selten vorkommt, befindet sich im Filtrate von der Arsensäurefällung; man säuert es mit Salzsäure an, fällt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, befreit das Filter durch Absaugen von Flüssigkeit und verfährt damit wie vorstehend angegeben. Das im Tiegel getrocknete Antimonsulfid befeuchtet man mit ein wenig koncentrirter Salpetersäure, setzt dann wenige Kubikcentimeter rauchende Salpetersäure zu, dampft zu Trockne, glüht und wägt das antimonsaure Antimonoxyd.

Destillations-Verfahren. Dies empfiehlt sich besonders dann zur Anwendung, wenn nur Arsen zu bestimmen ist. Man löst das Eisen, und zwar behufs Erzielung grösserer Genauigkeit in ziemlich grosser Menge, in verdünnter Schwefelsäure, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtrirt ab, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Brom und verfährt dann so, wie oben bei der Erzanalyse beschrieben ist.

Stead[2]) bestimmt das Arsen im Destillate titrimetrisch. Zu diesem Zwecke macht er es mit Ammoniak alkalisch, säuert wieder mit Salzsäure schwach an, setzt festes Natriumkarbonat in geringem Ueberschusse zu, versetzt mit Stärkelösung und titrirt mit Jod.

Die erforderlichen Titerlösungen sind:

1. Arsenige Säure: 0,66 g arsenige Säure = 0,5 g Arsen werden unter Zusatz von 2 g Natriumkarbonat in 100 ccm kochendem Wasser gelöst und nach abermaligem Zusatze von 2 g Natriumbikarbonat auf 1 Liter aufgefüllt. 1 ccm = 0,5 mg Arsen.

2. Jodlösung: 1,275 Jod mit 2 g Jodkalium in 1 Liter Wasser. Ist das Jod rein, so ist 1 ccm Jodlösung = 1 ccm arsenige Säure = 0,5 mg Arsen.

Zinn. Zinn ist ein ganz aussergewöhnlicher Bestandtheil des Eisens, kann aber in Martinflusseisen auftreten, das unter Verwendung von ungenügend entzinnten Weissblechenabfällen erzeugt wurde. In Weissblech ist es dagegen hin und wieder zu bestimmen.

[1]) St. u. E. **9**, 720.

[2]) Journ. Iron and Steel Inst. **47**, 110.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren löst man das Weissblech in koncentrirter Salzsäure, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Natriumkarbonat oder Ammoniak, bis eine kleine Fällung entsteht, bringt dieselbe durch Salzsäure wieder in Lösung, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, lässt stehen bis fast zum Verschwinden des Geruches, filtrirt, löst den etwas Eisen, Blei u. s. w. enthaltenden Niederschlag von Zinnoxyd in Schwefelkalium auf, fällt durch Essigsäure Zinnsulfid aus, befeuchtet den Niederschlag im Porzellantiegel mit Salpetersäure, glüht nach Abrauchen derselben im schräg gelegten Tiegel vorsichtig und wägt das Zinn als Zinnoxyd.

Mastbaum[1]) beobachtete, dass Weissblech durch einige Minuten anhaltendes Kochen mit 8 bis 10 %-iger Salzsäure vollständig entzinnt wird, ohne dass beträchtliche Mengen Eisen in Lösung gehen. Er digerirt 25 (bei sehr ungleichmässigem Material auch 100 g) Weissblechschnitzel zwei bis viermal je 5 Minuten lang mit je 50 ccm 10 %-iger Salzsäure in einem Becherglase bei Siedehitze und giesst die zinnhaltigen Lösungen in einen Kolben. Man erkennt am Aussehen der Schnitzel, wenn die Entzinnung vollendet ist. Er füllt dann auf 250 ccm auf, entnimmt 50 ccm, versetzt mit Ammoniak bis zu beginnendem Ausfallen von Zinnoxydulhydrat und mit 10 ccm stark gelbem Schwefelammonium, schüttelt um und füllt auf 100 ccm auf.

50 ccm dieser Zinnsulfidlösung = 2,5 g Weissblech werden in einem Erlenmeyerkolben mit Wasser verdünnt, bis zu vollständiger Ausscheidung des Zinnsulfides mit Essigsäure versetzt, nach gutem Absitzen filtrirt und der Niederschlag mit Hilfe einer 10%-igen Lösung von Ammoniumacetat auf das Filter gebracht. Den scharf getrockneten Niederschlag bringt man in einen Porzellantiegel, verascht das Filter unter wiederholtem Zusatze von Ammoniumkarbonat und glüht bis das Sulfid in Oxyd übergeführt und ganz weiss ist.

Da feuerbeständige Stoffe in der Lösung nicht vorhanden sind, kann sie auch unmittelbar im Tiegel zur Trockne gedampft und geglüht werden.

Sehr viel rascher kommt man zum Ziele mittels des Chlorverfahrens von Lunge und Marmier[2]).

Eine zerschnittene Probe (2—3 g in 2—3 cm langen und 3—5 mm breiten Streifen) wird in einer Kugelröhre in einem passend raschen Strome von trockenem Chlor bei einer so niedrigen Temperatur erhitzt, dass das flüchtige Zinnchlorid entweicht, das Eisen aber grösstentheils unverändert bleibt und die entstehende geringe Menge Eisenchlorid nicht

[1]) Z. f. angew. Ch. 1897, 330.
[2]) Z. f. angew. Ch. 1895, 429.

verflüchtigt wird. Zur Aufnahme des Zinnchlorids taucht der nach abwärts gebogene Schnabel der Kugelröhre in die erste von zwei Peligotkugelröhren ein, auf die noch ein kleiner Erlenmeyerkolben folgt. Schon ohne Erhitzen wird das Zinn vom Chlor angegriffen, und es destillirt Zinnchlorid über, welches zum Theil an den feuchten Wänden des ersten Peligotrohres krystallisirt, zum Theil in der wässerigen Lösung sich als Metazinnoxyd abscheidet. Scheint die Reaktion aufzuhören, so erwärmt man die Kugel gelinde mit einer höchstens 3 cm hohen Flamme des Bunsenbrenners, die sich etwa 15 cm unter der Kugel befindet, bis nach 2—3 Stunden die Oberfläche des Eisens gleichmässig braun ohne weisse Flecken erscheint. Im Rohre der Kugelröhre befindliches Zinnchlorid treibt man mit einer kleinen Flamme in die Vorlage über. Nachdem das Chlor im Apparate durch einen Kohlensäurestrom verdrängt ist, spült man nach Auseinandernehmen des Apparates die Kugelröhre mit Salzsäure und Wasser bis ein wenig über die Biegung mit der Vorsicht aus, dass nicht Eisenchlorid mitgenommen wird. Die vereinigten Flüssigkeiten aus den drei mit Salzsäure und Wasser nachgespülten Vorlagen mit der aus den Verbindungsröhren versetzt man mit Ammoniak bis zur Entstehung einer kleinen Fällung von Metazinnoxyd, löst dieselbe mit einem Tropfen Salzsäure eben wieder auf, fällt das Metazinnoxyd in bekannter Weise mit Ammoniumnitrat, filtrirt, wäscht, trocknet, verbrennt das Filter und glüht bis zu gleichbleibenden Gewichte. Auch kann man das Zinn mit Schwefelnatrium oder Schwefelwasserstoff fällen.

Schwefel. Dieses Element findet sich in den Eisensorten stets in so geringer Menge (im Schweisseisen bezeichnet ein Gehalt von 0,04 % schon die Grenze der Brauchbarkeit), dass an die zu seiner Bestimmung in Anwendung stehenden Methoden besonders hohe Anforderungen bezüglich der Genauigkeit gestellt werden müssen. Leider lassen die meisten Verfahren mehr oder weniger zu wünschen übrig; ist doch z. B. nachgewiesen, dass die bis vor wenig Jahren allgemein als genaueste geltende Methode von Johnston meist 10, unter ungünstigen Umständen um 50 Procent Schwefel zu wenig finden lässt.

Die sämmtlichen Methoden lassen sich in drei Gruppen bringen:

a) Unmittelbare Fällung des Baryumsulfates aus der Eisenlösung;

b) Verflüchtigung als Schwefelwasserstoff und Ueberführen in Schwefelsäure oder in Metallsulfide;

c) Lösen des Eisens unter Zurücklassen der Schwefelverbindungen und Oxydation dieser zu Schwefelsäure.

a) Das Lösungsverfahren ist mit zwei Uebelständen behaftet: aus stark sauren Lösungen fällt das Baryumsulfat nur unvollkommen aus; aus weniger sauren erhält man ein unreines, eisenhaltiges Salz. Mit

besonderen Vorsichtsmaassregeln lassen sich diese Fehler aber ziemlich weit einschränken.

Platz[1]) löst 5 g Roheisen in Salpetersäure vom sp. Gew. 1,2, dampft mit Salzsäure zur Trockne, bringt mit ebensolcher wieder in Lösung, verjagt den Ueberschuss durch Eindampfen bis zur Syrupdicke, verdünnt mit Wasser, filtrirt von der Kieselsäure ab, fällt in der Kälte mit Baryumchlorid, lässt 12 Stunden in Zimmertemperatur stehen, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, bringt den feuchten Niederschlag nebst Filter in einen Porzellantiegel, verascht bei niedriger Temperatur und glüht stark, um etwa gebildetes Schwefelbaryum zu oxydiren. Wollte man in Siedehitze fällen, so würde das Chlorbaryum aus der durch Abdampfen bereits basisch gewordenen Lösung sehr viel Eisen niederschlagen. Von der geringen Eisenmenge, die hauptsächlich vom Filterpapier zurückgehalten wird, befreit man das Baryumsulfat, indem man es mit Salzsäure behandelt; man dampft zur Verjagung der überschüssigen Säure ab, verdünnt mit Wasser, giebt noch einen Tropfen Baryumchloridlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Baryumsulfat scheidet sich jetzt eisenfrei ab. — Nach Tamm löst man das Eisen in siedendem Königswasser oder wegen der Heftigkeit der Reaktion besser in Salzsäure mit Kaliumchlorat. 5 g Eisen mit 10 g Kaliumchlorat werden mit 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt; hierzu setzt man behufs Einleitung der Reaktion 1 ccm Salzsäure; lässt diese nach, so fügt man 5 ccm Salzsäure zu und wiederholt dies in Pausen so lange, bis die Chlorentwickelung aufhört und alles gelöst ist. Dann wird verfahren wie bei Platz und in der Hitze gefällt. Anstatt nach dem Chlorbaryumzusatz einzudampfen, kann auch die überschüssige Säure mit Ammoniak neutralisirt werden, aber mit weniger gutem Erfolg.

Nach Schneider[2]) ist die Verunreinigung des Baryumsulfates darauf zurückzuführen, dass selbst in stark chlorwasserstoffhaltiger Lösung geringe Mengen Ferrisulfat ausfallen; das Gewicht des Niederschlages ist wegen des niedrigeren Molekulargewichtes des Eisensalzes gegenüber dem Baryumsalze zu niedrig. Durch das Glühen entweicht die an Eisen gebundene Schwefelsäure; der Niederschlag wird leichter, aber auch roth. Durch das folgende Ausziehen mit Salzsäure wird er abermals leichter, der Fehler somit immer grösser.

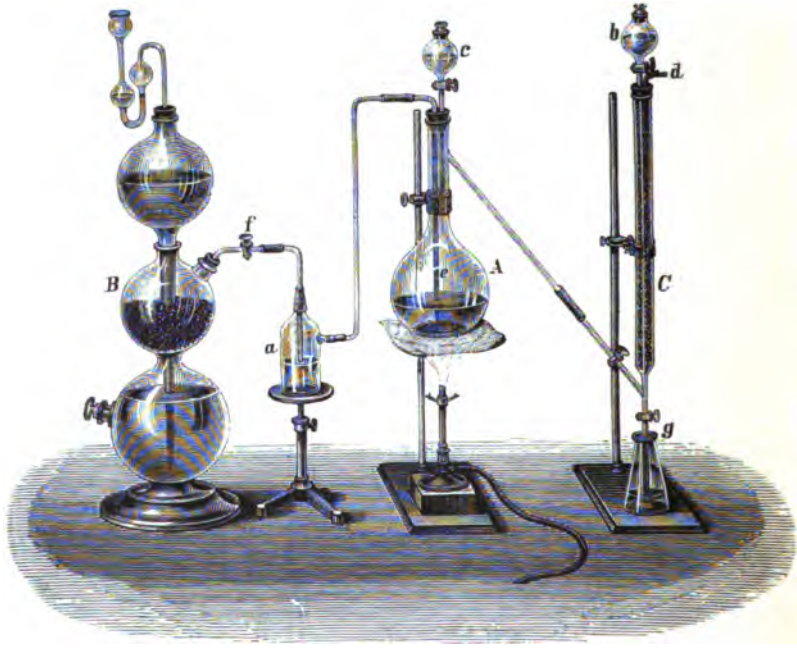
b) Verflüchtigung als Schwefelwasserstoff und Oxydation zu Schwefelsäure. Bromverfahren von Johnston und Landolt. 5—10 g Eisen werden in den ungefähr $^3/_4$ l fassenden Kolben *A* (Fig. 18) gebracht und mit so viel Wasser übergossen, dass das zum

[1]) St. u. E. 7, 256.

[2]) Oesterr. Z. 41, 365.

Einleiten von Kohlensäure bestimmte Gasrohr *e* in dasselbe eintaucht. Man prüft zunächst, ob der Apparat dicht ist, indem man Hahn *f* öffnet und den im Ansatzstücke des Rohrs *C* befindlichen Hahn schliesst. Nun lässt man aus *b*, während der Hahn bei *g* geschlossen ist, langsam Bromsalzsäure über die in *C* enthaltenen Glasperlen fliessen, so dass letztere ganz durchtränkt werden, und dann aus dem Trichter *c* nach und nach 5—10 ccm koncentrirte Salzsäure in den Kolben eintreten. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird von der Bromsalzsäure

Fig. 18.



zu Schwefelsäure oxydirt. Man lässt zeitweise — namentlich wenn die Bromlösung entfärbt wird — die im unteren Theile des Glasrohres *C* angesammelte Flüssigkeit in den unterstehenden Becherkolben abfliessen und neue Bromlösung oben hinzutreten. Hat die Gasentwickelung im Kolben *A* nachgelassen, so lässt man von neuem Salzsäure hinzu und erwärmt schliesslich den Kolben unter gleichzeitigem Hindurchleiten von Kohlensäure, welche in Flasche *a* mittels Quecksilberchloridlösung von Schwefelwasserstoff befreit wird behufs Verhinderung des Zurücktretens von Bromdämpfen und Bromwasser in den Lösungskolben, falls der Druck nachlassen sollte. Man erwärmt nach und nach bis zum

Sieden, lässt schliesslich die ganze Bromlösung aus *C* in den Becherkolben fliessen, wäscht die Glasperlen mit Wasser nach und verdampft die erhaltene gesammte Flüssigkeit in einer Porzellanschale. Nach dem Verjagen des Broms und der Salzsäure wird mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorbaryum gefällt. Der Stopfen, in welchem Trichter *b* sitzt, soll von Kork, nicht von Gummi sein. Er trägt zwei Durchbohrungen, von denen die zweite ein langes, gebogenes Glasrohr *d* enthält, um die Bromdämpfe in den Schornstein oder in ein mit Salzsäure oder mit Alkohol gefülltes Gefäss, in welches die Röhre eben eintaucht, zu leiten.

Neuerdings werden vielfach Apparate empfohlen, an denen die Stopfen durch Schliffstellen ersetzt sind. Bei Verwendung dieser hat man darauf zu achten, dass nach Beendigung des Erhitzens Trichter *c* sofort aus dem Kolbenhalse entfernt wird, weil er sonst festklemmt.

Der Ersatz der Röhre *C* mit Glasperlen durch U- oder Kugelrohre ist nicht zu empfehlen, weil in ihnen der Schwefelwasserstoff mit den Bromdämpfen sich nach der Gleichung $H_2S + Br = 2\,HBr + S$ zersetzt und der dabei ausgeschiedene Schwefel sich an den Glaswänden niederschlägt, von denen er nicht vollständig wiederzugewinnen ist; der Schwefelwasserstoff muss vielmehr sofort in die oxydirende Flüssigkeit eintreten, wie in dem abgebildeten Apparate. Dagegen ist es nicht unzweckmässig, die senkrechte Stellung durch eine geneigte, nicht beträchtlich von der wagerechten abweichende zu ersetzen. Man vermindert dadurch ganz wesentlich den Gegendruck des Oxydationsmittels.

Mehrfach ist die Behauptung aufgestellt worden, die im Lösungskolben zu Anfang enthaltene Luft oxydire einen Theil des Schwefelwasserstoffes, bevor er in Berührung mit der Bromsalzsäure komme, weshalb man zu wenig finde. Das ist nicht der Fall; dazu ist der Sauerstoff durch Stickstoff und Wasserstoff zu sehr verdünnt. Auch die Ansicht de Koninck's[1]), dass der Sauerstoff etwas Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandeln könne, welches dann zersetzend auf den Schwefelwasserstoff in statu nascendi einwirke und eine Schwefelabscheidung im Lösungskolben verursache, hat sich nicht bestätigt. Es ist deshalb nicht erforderlich, die Lösungssäure mit etwas Zinnchlorür zu versetzen, wie er angiebt. Dagegen hat dieser Zusatz nach Herting[2]) die Wirkung, die Reaktion ruhiger und gleichmässiger zu machen.

Um den Belästigungen durch Bromdämpfe zu entgehen, werden als Oxydationsmittel auch Kaliumpermanganatlösung, ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd (in 3%-iger Lösung) ver-

[1]) Chem. Z. **19**, 502.
[2]) Chem. Z. **21**, 87.

wendet; das Wasserstoffsuperoxyd ist selten frei von Schwefelsäure, giebt demnach ungenaue Werthe. Der Ueberschuss der Superoxyde ist vor dem Fällen stets durch Erhitzen zu zerstören.

Von Meinecke wurde behauptet, dass nicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff verflüchtigt werde, sondern z. Th. als Schwefelmetall zurückbleibe, weshalb der Lösungsrückstand durch Schmelzen mit Salpeter und Natriumkarbonat oder einem anderen Oxydationsmittel aufgeschlossen werden müsse, besonders dann, wenn das Eisen Kupfer enthält. Von vielen Seiten ist nachgewiesen worden, dass dies unnöthig ist. Dagegen hat Rollet einen anderen Grund für die nicht mehr wegzuleugnende Thatsache aufgefunden, dass das vorbeschriebene Verfahren bei Eisensorten mit hohem Gehalt an gebundenem Kohlenstoffe beträchtlich zu niedrige Ergebnisse hat. Es bilden sich nämlich neben Schwefelwasserstoff nicht unbeträchtliche Mengen schwefelhaltiger organischer Verbindungen, welche durch Oxydationsmittel schwer angegriffen werden. In den gasförmig entweichenden Bestandtheilen wurde von Phillips[1]) Methylsulfid $(CH_3)_2S$ nachgewiesen. Durch Behandeln der Wandungen des Lösungskolbens, der Eisenchlorürlösung und des Lösungsrückstandes mit Alkohol und Chloroform erhielt er nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine ölige Masse, welche durch Oxydation bestimmbare Mengen von Schwefelsäure ergab. Durch Erhitzen werden diese Verbindungen zum Zerfallen gebracht, und darauf gründet sich die folgende Abänderung der Schwefelwasserstoffmethode.

Verflüchtigung als Schwefelwasserstoff und Bindung an Metalle. Die durch den entwickelten Schwefelwasserstoff erzeugten Metallsulfide werden entweder als solche zur Wägung gebracht bezw. in eine andere Wägeform übergeführt, maassanalytisch bestimmt oder der Farbe nach mit Normalen verglichen. Auf ersteren beiden Wegen erhält man genaue, auf letzterem Wege nur Annäherungswerthe, aber in sehr kurzer Zeit.

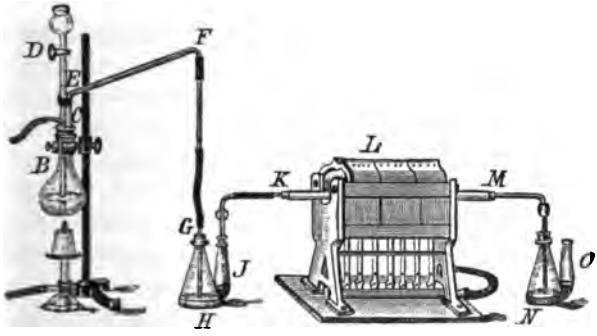
Gewichtsanalytisches Verfahren. Zur Bindung des Schwefels sind Silber-, Kupfer-, Blei-, Zink- und Kadmiumlösungen in Anwendung gekommen. W. Schulte[2]) hat den Nachweis geführt, dass die Verwendung von Kupfer- und Silbersalzen unzulässig ist, da neben dem Schwefelwasserstoff noch andere Gase dem Lösungskolben entweichen, welche gleichfalls Niederschläge erzeugen, und zwar in Kupferacetat einen gelben, phosphorhaltigen, in Silbernitrat metallisches Silber. Er hat Kadmiumacetat, das zuerst bei dem kolorimetrischen Verfahren von Wiborgh (s. u.) angewendet wurde, am geeignetsten gefunden; doch kann

[1]) St. u. E. **16**, 633.
[2]) St. u. E. **16**, 867.

es z. Th. durch Zinkacetat ersetzt werden. Das Schwefelkadmium wird dann in Schwefelkupfer übergeführt und dieses als Kupferoxyd gewogen. Schulte verwendet zum Lösen des Eisens für je 1 g Eisen 20 ccm verdünnte Salzsäure (1 ccm Säure vom spec. Gew. 1,19 zu 2 Wasser), Campredon für je 1 g Eisen 18 ccm eines Gemisches aus $^2/_3$ verdünnter Salzsäure (1 : 3) und $^1/_3$ verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), was rascher und vollkommener lösen soll. Zum Binden des Schwefels bedient sich Schulte einer Lösung von 25 g Kadmiumacetat in 200 ccm Eisessig und Wasser, die unter Erwärmen hergestellt, mit Wasser auf ein Liter gebracht und filtrirt wird. Billiger ist die Verwendung von 5 g Kadmiumacetat und 20 g Zinkacetat. Campredon benutzt letzteres allein, ebenfalls 25 g in 1 Liter Wasser.

Die zur Analyse erforderliche Vorrichtung (Fig. 19) besteht aus einem grossen Kipp'schen Apparat zur Entwickelung von Kohlensäure,

Fig. 19.



einem Entwickelungskolben *B* von 450 bis 500 ccm Inhalt mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen, dem Hahntrichter *D*, dem Rückflusskühler *CEF*, der Vorlage *H*, einem kurzen Verbrennungsofen *L* mit dem Glasrohre *KM* und der zweiten Vorlage *N*.

Ist der Apparat zusammengesetzt und dicht befunden, so erhitzt man vorerst das Glasrohr während 10 bis 15 Minuten bis zu schwacher Rothglut, wiegt 10 g des zerkleinerten Eisens ab, bringt es in den Kolben *B*, giesst in die Vorlagen *H* und *N* so viel Acetatlösung, dass sie beim Durchleiten von etwas Kohlensäure und bei geschlossenem Hahne *D* in den Ansätzen *I* und *O* der Vorlagen ungefähr 3 cm höher steht als in den Gefässen selbst, wozu etwa 30 bis 40 ccm erforderlich sind, leitet 5 Minuten lang einen lebhaften Strom von Kohlensäure durch den Apparat, um die Luft aus allen Theilen zu verdrängen, giesst durch den Trichter 200 ccm Säure in *B*, wobei Hahn *D* so früh zu schliessen

ist, dass keine Luft mit hineingelangt, und erhitzt den Kolbeninhalt mit 2,5 bis 3,5 cm hoher Flamme, so dass die Lösung flott von Statten geht. Der Rückflusskühler darf bei *f* kaum warm, Rohr *KM* aber muss auf 15 — 20 cm Länge auf schwacher Rothglut erhalten werden. Werden bei *H* keine Gasblasen mehr sichtbar, so ist das Eisen gelöst, wozu bei 10 g Einwage 1 bis $1^1/_2$ Stunde erforderlich war; man vergrössert die Flamme und kocht den Kolbeninhalt 2 bis 3 Minuten unter Durchleiten von Kohlensäure behufs Austreibung der letzten Reste schwefelhaltiger Gase. Während des Lösens schüttelt man Vorlage *H* einige Male um; in ihr ist der als Schwefelwasserstoff entwichene Schwefel ausgefällt worden, während Vorlage *N* den als Methylsulfid verflüchtigten und aus *KM* als Schwefelwasserstoff austretenden aufgenommen hat. Nachdem während des Kochens 1—2 Liter Kohlensäure durch den Apparat geleitet sind, löscht man den Verbrennungsofen aus, öffnet *D*, verschliesst den Kipp'schen Apparat und löst die Vorlagen aus dem Verbande. In jede giebt man 5 ccm Kupferlösung (120 g krystallisirtes Kupfersulfat mit 800 ccm Wasser und 120 ccm koncentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten auf 1 Liter aufgefüllt) und schüttelt um; das Kadmiumsulfid setzt sich in Kupfersulfid, der Acetatüberschuss in Sulfat um, welch letzteres sich besser auswaschen lässt als ersteres; man filtrirt, wäscht aus und verwandelt das Schwefelkupfer in Kupferoxyd, das zur Wägung gelangt.

Volumetrisches Verfahren nach Campredon[1]). Die aus den Vorlagen *H* und *N* in ersterer vereinigten Flüssigkeiten und Niederschläge versetzt man, je nach der Menge des Niederschlages, mit 10—30 ccm Jodlösung, welche dem Schwefelmetall gegenüber im Ueberschusse sein muss, lässt beides 2 bis 3 Minuten lang aufeinander wirken, wodurch das Sulfid zerstört und Schwefel ausgeschieden wird. Die ziemlich klare Flüssigkeit versetzt man dann aus einer Bürette mit Natriumthiosulfatlösung, bis sie eine sehr hellgelbe Färbung annimmt und nur noch sehr wenig freies Jod vorhanden ist, fügt 2 ccm Stärkelösung hinzu und titrirt mit Thiosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Die Reaktion ist sehr empfindlich, wenn die Stärkelösung erst dann zugesetzt wird, wenn das meiste Jod bereits vom Natrium gebunden ist; setzt man sie früher zu, so bilden sich Flocken von Jodstärke, die nicht so rasch zerstört werden.

Die Jodlösung enthält 7,928 g Jod und 25 g Jodkalium in 1 Liter; 1 ccm = 1 mg Schwefel. Die Natriumthiosulfatlösung erhält man durch Auflösen von 10 g des krystallisirten Salzes nebst

[1]) L. Campredon, Guide pratique du chimiste metallurgiste et de l'essayeur. Paris, Baudry et Co., 1898, S. 551.

2 g Ammoniumkarbonat (zur Erhöhung der Haltbarkeit) zu 1 Liter[1]). 15 ccm Thiosulfat ist ungefähr gleichwerthig mit 10 ccm Jodlösung.

Färbungsverfahren. Die Eggertz'sche Probe, welche auf der Färbung von Silberblechen durch den beim Lösen des Eisens sich entwickelnden Schweffelwasserstoff beruht, ist zwar nie als ein vollkommen ausreichendes Verfahren angesehen, aber doch viel verwandt worden, wenigstens als Vorprobe für genaue Untersuchungen und zur Betriebsaufsicht; die Untersuchungen von Möller[2]) und Rollet (s. o.) haben aber dargethan, dass sie auch hierfür werthlos ist; denn 1. lösen sich von Eisen verschiedener Zusammensetzung in gleichen Zeiträumen durchaus nicht gleiche Mengen auf und 2. werden aus verschiedenen Eisensorten verschiedene Antheile an Schwefel durch Schwefelwasserstoff verflüchtigt. Da aber die Farbe von der Menge des mit dem Silberbleche in Berührung kommenden Schwefelwasserstoffes abhängt, so folgt aus dem Vorhergesagten, dass verschiedene Schwefelgehalte gleiche und gleiche Schwefelgehalte unter Umständen verschiedene Farbentöne hervorrufen können. Als Ursache ist z. B. ein Unterschied im Kohlenstoffgehalt von $^3/_4\%$ nachgewiesen, auf andere Elemente die Untersuchung von Möller aber nicht ausgedehnt worden.

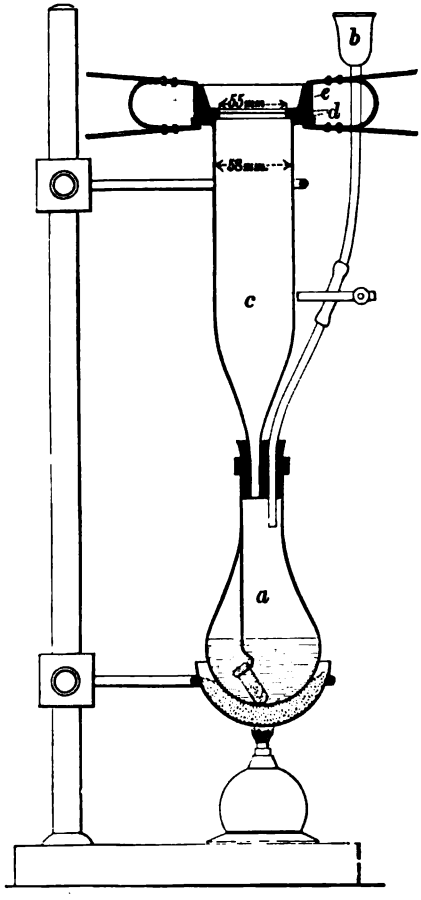
Wiborgh's Verfahren[3]) führt zu richtigeren Ergebnissen, weil sämmtliches Eisen in Lösung geht, also auch sämmtlicher Schwefel verflüchtigt wird, krankt aber natürlich auch an dem Ausfalle des in anderer Bindung als an Wasserstoff entweichenden Schwefels. Das beim Lösen des Metalles in Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelte Gas muss Zeugläppchen durchdringen, die mit einem Metallsalze getränkt sind, welches erstere nach der Umwandlung in Sulfid lebhaft färbt. Kreisrunde Stückchen (80 mm Durchmesser) von weissem, feinem und dichtem Baumwollenzeug werden in einer Lösung von 5 g Kadmiumacetat in 100 ccm Wasser eingeweicht und dann auf einem reinen Leinentuch an der Luft getrocknet. Dieses sich äusserst leicht zersetzende Salz giebt sehr gleichmässige Farbentöne (entstehen Flecken, so ist die Probe zu wiederholen) und lässt auch keine Zersetzung des Sulfides durch die freiwerdende schwache Säure befürchten. Ein Durchdringen von unzersetztem Schwefelwasserstoff tritt nicht ein, denn bei geringen Schwefelgehalten wird nur die eine Seite des Zeuges gefärbt und selbst bei grossen bleibt von Doppellappen der zweite stets rein weiss.

Der Apparat Wiborgh's (Fig. 20) besteht aus einem weithalsigen Kölbchen *a* mit doppelt durchbohrtem Stopfen, in dem einerseits ein

[1]) Vgl. jedoch Bd. I S. 113.
[2]) St. u. E. **6**, 581.
[3]) St. u. E. **6**, 230.

Hahntrichter *b*, andererseits ein nach oben hin auf 58 mm erweiterter Cylinder *c* steckt, auf dessen oberer Mündung zwischen Gummi- (*d*) und Holzringen (*e*) das Zeugläppchen festgeklemmt wird. Der lichte Durchmesser der ersteren ist 55 mm. In das zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllte Kölbchen bringt man in einem Wägeröhrchen das Eisen oder schüttet es in das Wasser, setzt den Stopfen auf und lässt nun durch den Trichter je nach Bedarf Säure einfliessen. Vor, während und nach der Auflösung wird das Wasser bzw. die Lösung in gelindem Kochen erhalten, anfangs um die Luft aus dem Kölbchen zu entfernen und zuletzt, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Ist dies geschehen, so ist auch die Probe beendet und man hat nur noch nöthig, die Farbe des Zeugläppchens mit einer vorräthigen Farbenskala zu vergleichen. Die erforderliche Gleichmässigkeit in der Färbung wird nur erreicht, wenn das ausgezogene untere Ende von *c* genau in der Mittelachse des weiten Theiles liegt.

Fig. 20.



Die Farbenreihe stellt man sich her durch Lösen verschiedener Gewichtsmengen eines und desselben Eisens, das auf anderem Wege genau auf seinen Schwefelgehalt untersucht ist. Die Farbenunterschiede sind am schärfsten beim Verflüchtigen geringer Schwefelmengen, weniger deutlich bei grösseren. Man kann aber nach der Methode Schwefelgehalte von 0,0025—2% bestimmen, wenn man entsprechend mehr oder weniger einwägt, z. B. 0,8 g im ersteren, 0,02 g im letzteren Falle. Wiborgh hat 7 Farbenstufen aufgestellt, die man erhält, wenn man von einem Eisen mit 0,05% Schwefel 40, 80, 175, 267, 400, 629 oder 800 mg in Behandlung nimmt. Dieselben Färbungen erhält man mit 100 mg Eisen von 0,02, 0,04, 0,08, 0,12, 0,20, 0,28 und 0,40 Schwefel.

Bestimmung des Schwefels im Lösungsrückstande. Kupferchlorid-Verfahren von Meinecke[1]). 5 g Eisen und etwa 50 g Kupferammoniumchlorid werden mit 250 ccm heissem Wasser übergossen, 15 Minuten erwärmt und wiederholt umgeschüttelt, mit 10 ccm Salzsäure versetzt und nahe auf Siedehitze gehalten, bis das ausgeschiedene Kupfer wieder aufgelöst ist. Nun wird sofort auf ein Asbestfilter filtrirt und mit salzsäurehaltigem heissen Wasser ausgewaschen. Man bringt jetzt das Filter nebst Rückstand in eine Schale, spült den Trichter mit möglichst wenig Wasser nach, setzt eine Messerspitze Kaliumchlorat, 5 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 10 ccm Salzsäure, spec. Gew. 1,19, hinzu und dampft zur Trockne. Nach dem Aufnehmen mit Salzsäure filtrirt man, wäscht mit heissem Wasser aus und fällt im Filtrate mit Chlorbaryum. Dieses Filtrat ist fast frei von Eisen, wenn man es mit grauem Roheisen oder schmiedbarem Material zu thun hat. Weisses und besonders Thomasroheisen giebt aber eine eisenhaltige Lösung, aus welcher das Baryumsulfat ebenfalls eisenhaltig ausfällt. Die Ursache ist das im Rückstande gebliebene Phosphoreisen. Man muss dann nach dem ersten Abdampfen und Abfiltriren der Kieselsäure mit dem Chlorbaryum abermals zur Trockene dampfen und kann erst nach dem Wiederlösen des Rückstandes und Abklären der Flüssigkeit filtriren.

Phosphor. Bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen wird nach denselben Grundsätzen verfahren, wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den Erzen; man hat aber seine Aufmerksamkeit noch auf folgende beiden Punkte zu richten: 1. dass das Silicium in Form von Kieselsäure abgeschieden und 2. dass der Phosphor auch vollständig zu Phosphorsäure oxydirt werde.

Roheisen. Die einzuwägende Menge richtet sich nach dem Phosphorgehalt und beträgt zweckmässig von Thomasroheisen 0,5 g, von Giesserei- und Puddelroheisen 1—2 g, von Bessemerroheisen 5 g.

a) Glühmethode. Man löst die Einwage in 25 bzw. 50 oder 80 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, zuletzt unter Erhitzen in einem Erlenmeyerkolben oder in einer mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale bzw. Kasserole, dampft zur Trockne und zersetzt das Nitrat durch Erhitzen auf dem Drahtnetz oder über der freien Flamme, wodurch nicht nur die Kieselsäure unlöslich, sondern auch aller Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird. Nach dem Erkalten löst man in 10—20 ccm koncentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf, dampft zur Syrupkonsistenz ein, setzt 10 ccm Salpetersäure und nach einigen Minuten heisses Wasser hinzu, filtrirt, wäscht mit selpetersäurehaltigem Wasser aus, neutralisirt mit Ammoniak, fügt 25 ccm Ammonitratlösung (bestehend aus 1100 g

[1]) Z. f. angew. Ch. 1888, 376.

Ammonnitrat, 300 g Ammoniak vom spec. Gew. 0,91 und 1000 g Wasser) hinzu, erhitzt die etwa 100 ccm ausmachende Flüssigkeit zum Kochen und fällt mit 25 ccm Molybdänlösung. Man erhält die Lösung etwa 15 Minuten auf 80—90°, setzt 150 ccm ammoniakalisches heisses Waschwasser ($2^1/_2$%ig) zu, lässt 15 Minuten abklären, hebert die klare Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest ab, bringt diesen und den Niederschlag aufs Filter, wäscht einmal mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) aus, löst den Niederschlag mit 10 ccm 50% Citratlösung (s. o. S. 27), wäscht mit ammoniakalischem Wasser nach und fällt mit 2 ccm Magnesiamischung wie bei der Erzanalyse angegeben ist. Sollte die Lösung von reducirter Molybdänsäure grün gefärbt sein, so wird diese durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd wieder oxydirt.

b) Oxydationsmethode nach v. Reis. Anstatt durch Glühen kann die vollständige Oxydation des Phosphors auch mit Kaliumpermanganat erfolgen. Man löst, wie oben angegeben, in Salpetersäure, setzt 25 ccm Kaliumpermanganatlösung (10 g in 1 Liter) und so viel Chlorammoniumlösung, dass 8—10 g Salz darin enthalten sind, hinzu behufs Lösung des ausfallenden Mangansuperoxydes, kocht, bis die Flüssigkeit klar ist, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und verfährt nun weiter, wie bei der Glühmethode angegeben ist.

Flusseisen, Schweisseisen, Stahl. Da der Siliciumgehalt dieser Eisensorten (etwa mit Ausnahme des Werkzeugstahles und mancher Bessemermetalle) sehr gering ist, so kann man das Abscheiden der kleinen Menge Kieselsäure, also auch das Abdampfen zur Trockne unterlassen. Die Eisenlösung wird vielmehr nach dem Behandeln mit Kaliumpermanganat und Chlorammonium sofort mit Molybdänsäure versetzt und die Lösung des Niederschlages auf dem Filter mit 15 ccm der verdünnteren (10%) Citratlösung vorgenommen. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie oben beschrieben.

c) Kupferchlorid- und Eisenchloridmethode. Anstatt in der vorgeschriebenen Weise zu verfahren, kann man auch das Eisen wie bei der Kohlenstoffbestimmung in Lösung bringen. Der Rückstand enthält neben dem Kohlenstoff auch das Phosphoreisen, das man in Salpetersäure löst und durch Eindampfen von der Kieselsäure befreit, worauf mit Molybdänlösung gefällt wird.

Sauerstoff. Die Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffes im Eisen, der ohne Zweifel in Form von Eisenoxydul, vielleicht zum Theil auch als Manganoxydul im Metalle gelöst ist, lassen an Genauigkeit und Leichtigkeit der Ausführung noch zu wünschen übrig. Bislang hat man drei Wege eingeschlagen: 1. hat man das Eisen durch Chlorgas verflüchtigt und den Sauerstoff in dem Rückstande bestimmt; da aber beim Erhitzen des Eisens im Chlorstrome Umsetzungen eintreten, die

insbesondere von der Temperatur abhängen, aus Eisenoxydul unter Verflüchtigung eines Theiles des Eisens Eisenoxyd, ferner aus Eisenoxydul, Chlor und Phosphor Eisenchlorid und Eisenphosphat entsteht, und es nicht gelingt, den Sauerstoff dieses Rückstandes ganz genau zu bestimmen, so ist dieses Verfahren unbrauchbar.

2. Hat man das Eisen durch Kupfersalze, Jod, Brom oder auf elektrolytischem Wege weggelöst; man erhält dann einen Rückstand, der neben Eisenoxydul auch Manganoxydul, Phosphide und Sulfide enthält, in dem ebensowenig der Sauerstoff genau bestimmt werden kann.

Das 3. Verfahren, welches auf der Reduktion des Eisenoxyduls durch Wasserstoffgas und Auffangen des gebildeten Wassers beruht und von Ledebur[1]) ausgearbeitet ist, hat sich bisher noch am befriedigendsten erwiesen. Selbstverständlich ist der als Eisenoxydul gelöste Sauerstoff auf diese Weise nur im schlackenfreien Flusseisen bestimmbar; in schlackenhaltigem Schweisseisen würde man auch den Sauerstoff der Schlacke wenigstens zum Theil mit bestimmen und somit ganz falsche Ergebnisse erhalten.

Etwa 15 g Späne werden durch Waschen mit Alkohol und Aether vollständig von Fett, das etwa beim Bohren an sie gelangt sein könnte, befreit und im Exsikkator getrocknet. Man breitet sie in einem vorher ausgeglühten Porzellanschiffchen aus und schiebt dieses in ein 18 mm weites und 500 mm langes Verbrennungsrohr, das an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, um das zum Auffangen des Wassers dienende U-Rohr mit Phosphorsäure unmittelbar daran befestigen zu können; hinter das Phosphorsäurerohr legt man noch ein solches mit koncentrirter Schwefelsäure zum Schutze gegen etwa von hintenher eintretende Feuchtigkeit. Vor dem Verbrennungsrohre befindet sich der Wasserstoffentwickler (Kipp'scher Apparat) nebst Reinigungsvorrichtungen für das Gas; diese bestehen aus einem Wascher mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, einem schwach glühenden Rohre mit Platinasbest behufs Verbrennung etwa beigemengten freien Sauerstoffes und zwei Trockenröhren, je eine mit koncentrirter Schwefelsäure und glasiger Phosphorsäure. Durch ein- bis zweistündiges Durchleiten von Wasserstoff füllt man den ganzen Apparat mit diesem Gase; dann zündet man die Brenner unter dem Rohre mit dem Schiffchen an, erhitzt bis zu hellem Glühen und erhält die Temperatur 30 bis 40 Minuten auf dieser Höhe. Währenddem wird ununterbrochen Wasserstoff durchgeleitet. Dann löscht man allmählich die Flammen, lässt im Wasserstoffstrome erkalten, verdrängt denselben durch getrocknete Luft und

[1]) St. u. E. 2, 193.

wägt das Phosphorsäurerohr. Durch Bestimmen des Gewichtsverlustes des Schiffchens und Vergleich desselben mit dem aus der Gewichtszunahme des Phosphorsäurerohres berechneten Sauerstoffgehalte wird die Richtigkeit des Ergebnisses kontrolirt. Wegen Verflüchtigung von geringen Mengen Schwefel ist der Gewichtsverlust meist etwas grösser als der gefundene Sauerstoffgehalt. Das umgekehrte Verhältniss kann nur eintreten, wenn fremder Sauerstoff in den Apparat gelangt ist.

Schlacke. Auch zur Bestimmung der im Schweisseisen eingeschlossenen Schlacke giebt es bislang kein sicheres Verfahren. Der Weg der Verflüchtigung des Eisens im Chlorstrome ist aus denselben Gründen, die vorstehend entwickelt wurden, ausgeschlossen; dagegen liefert das Verfahren von Eggertz ziemlich befriedigende Ergebnisse. Er behandelt 2 bis 5 g Eisen mit der fünffachen Menge Jod und ebensoviel Wasser unter Kühlen in Eiswasser und stetem Umrühren in einem Becherglase, bis das Eisen gelöst ist. Dann wird verdünnt, filtrirt, der Rückstand im Glase mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, auf dem Filter mit Wasser reingewaschen, geglüht und gewogen. Der Kohlenstoff verbrennt; die Schlacke bleibt zurück.

Sollte das Schweisseisen ausnahmsweise merkliche Mengen Silicium enthalten, so ist die aus ihm entstandene Kieselsäure durch Behandeln des Rückstandes zuerst mit koncentrirter, dann mit verdünnter Natriumkarbonatlösung in einer Platinschale vor dem Glühen wegzulösen.

Metalle ausser Eisen.

Von

Dr. **O. Pufahl,**

Professor an der Kgl. Bergakademie zu Berlin.

— —

In den nachstehenden Kapiteln sind überwiegend erprobte analytische Untersuchungsmethoden beschrieben. Von den trockenen, metallurgischen oder dokimastischen Proben der Probirlaboratorien sind nur solche für Silber, Gold, Blei, Zinn und einige andere Metalle aufgenommen, die noch zu Recht bestehen, d. h. entweder durch analytische Methoden an Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung nicht erreicht bezw. übertroffen werden (die meisten Silber- und Goldproben für Erze etc.), oder die wegen mangelnder, schneller analytischer Methoden bisher noch ausschliesslich in der Praxis Anwendung finden.

Der chemischen Untersuchung für Erze, Zwischenprodukte und Metalle gehen gewöhnlich mechanische Arbeiten voran.

Diese bezwecken die Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe und die Vorbereitung derselben für die damit vorzunehmende Untersuchung.

Vorbereitung von Erzproben. Im Anschlusse an das im I. Bande S. 8 u. f. hierüber vom Herrn Herausgeber bereits Gesagte seien zunächst noch einige bewährte Zerkleinerungs-Apparate erwähnt:

Fig. 21 ein Hartgussmörser mit federnd aufgehängter Keule,

Fig. 22 die Reibeplatte mit schwerem Reibehammer,

Fig. 23 die gusseiserne Reibschale mit massivem Reiber.

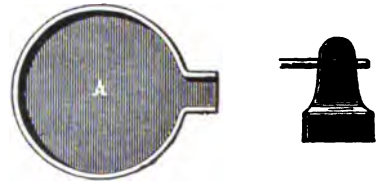
Beim Absieben zerkleinerter Erze, Schlacken, Krätzen etc. auf dem Siebe zurückbleibende, geschmeidige Mineralien (gediegene Metalle, Silberglanz, Hornsilber) und Legirungen werden ausgehalten, ihr Gewicht und das Gewichtsverhältniss zur ganzen Probemenge ermittelt, für sich untersucht oder entsprechende Mengen davon dem für die Untersuchung abgewogenen Siebfeinen zugegeben. (Siehe Krätzproben S. 121.)

Wasserbestimmung (Nässe-Probe). In Erzen, namentlich den von den Aufbereitungsanstalten angelieferten Erzschliegen, ist gewöhnlich zuerst der Wassergehalt, die „Nässe“, zu bestimmen. Man benutzt hierzu tarirte und numerirte Eisenblechkästen, in welchen man bis zu 1 kg des feuchten Erzpulvers an einem warmen Orte (in der Nähe eines Ofens, auf einem Sandbade etc.) so lange unter häufigem Umrühren mit einem eisernen Spatel bei einer 100° C. nicht weit übersteigenden

Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.



Temperatur trocknet, bis eine 1 Minute lang aufgelegte Glasscheibe nicht mehr beschlägt und 2 Wägungen übereinstimmen. Das getrocknete Probegut wird dann in Pulvergläsern, Blechbüchsen, Schachteln oder auch auf flachen Thontellern (Mehlscherben) im Laboratorium aufbewahrt.

Man hebt alle Proben einige Monate auf, jedenfalls bis zur endgiltigen Erledigung der betr. Angelegenheit (Kauf, Verkauf etc.).

In irgend welchen Gefässen eingeschlossene Schliegproben, welche auf dem Transporte (Post, Bahn) vielfache Erschütterungen erfuhren,

können sich wegen der verschiedenen spec. Gewichte der einzelnen Erzbestandtheile sehr stark entmischt haben. Man breitet das ganze Quantum auf einem Bogen Papier aus und mischt es sehr gut durch, ehe man davon für die Untersuchung abwägt; andernfalls können sehr arge Irrthümer entstehen.

Probenahme von Metallen und Legirungen.

Wenn es irgend angeht, geschieht die Probenahme von Metallen und Legirungen durch die Schöpf- und Granalienprobe. Man schmilzt grössere Bruchstücke der Barren oder Platten (bei Edelmetallen die ganzen Barren) in einem Graphittiegel im Windofen unter einer Decke

Fig. 24.

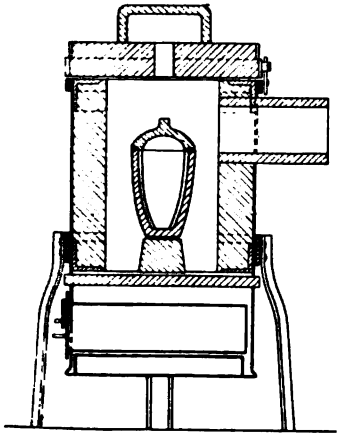


Fig. 25.

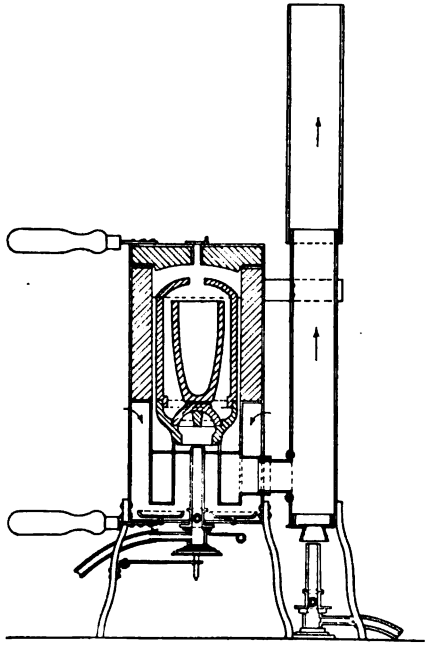


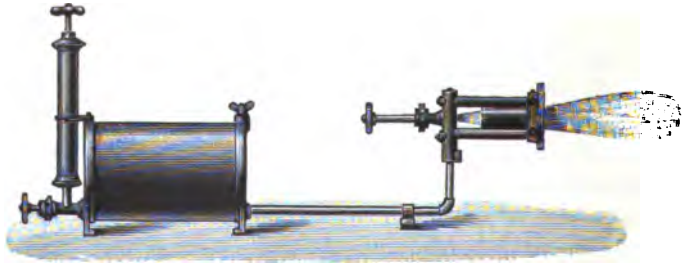
Fig. 24. Koks-Windofen der deutschen Scheideanstalt.
Fig. 25. Rössler's Gasschmelzofen mit Luftvorwärmung.

von Holzkohle ein, rührt mit einem Eisen-, besser Thonstab (aus Graphittiegelmasse) gut um, entnimmt sofort mit einem mit Thon überzogenen, eisernen Löffel oder einem kleinen bis auf den Boden geführten Thontiegel eine Schöpfprobe und giesst diese im dünnen Strahl in einen eisernen Wasserkasten (oder Zuber, Eimer etc.), in dem das Wasser

Fig. 26. Petroleum-Schmelzofen der deutschen Scheideanstalt.
Fig. 27. Hoskins' Benzin-Brenner.
Fig. 28. Hoskins' Muffelofen und Tiegelofen.

Fig. 26.

Fig. 27.



durch einen Reisigbesen lebhaft bewegt wird. Kleine Granalien werden alsdann ausgelesen, getrocknet, ausgeplattet u. s. w.

Für zinkhaltige Legirungen ist dies Verfahren wegen des unvermeidlichen Zinkverlustes (durch Verdampfen) beim Einschmelzen nicht geeignet.

Fig. 28.

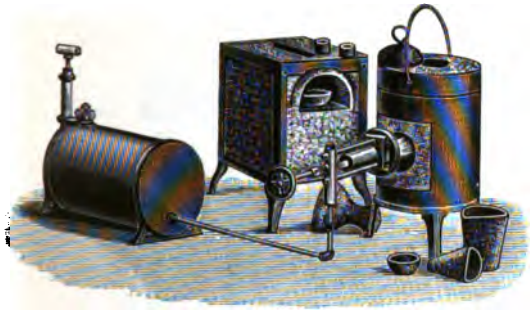


Fig. 29.

1/4 nat. Grösse

Fig. 31.

2/5 nat. Grösse

Fig. 30.

1/20 nat. Grösse

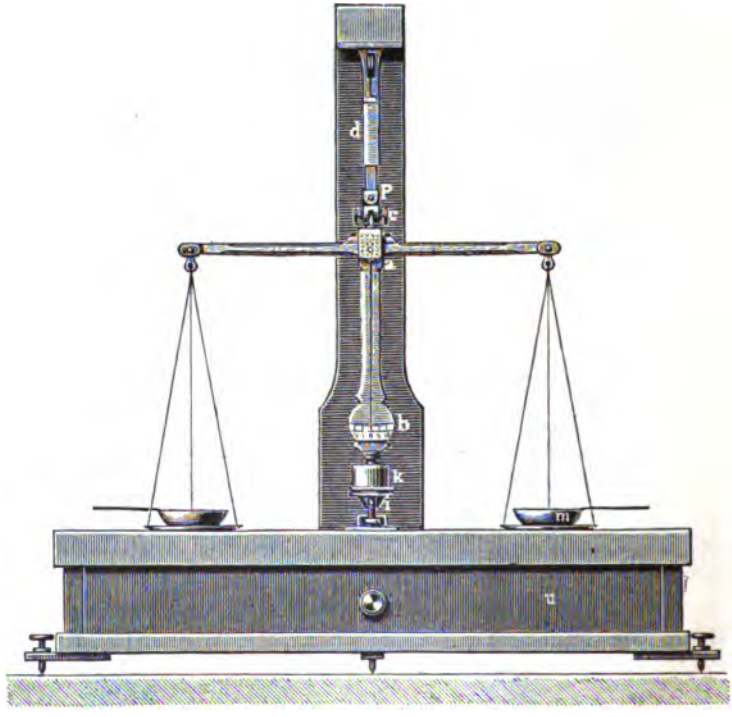
Für das Einschmelzen strengflüssiger Legirungen oder Metalle ist der vielverbreitete Perrot-Ofen (Bd. I S. 36) wegen sehr hohen Gasverbrauchs nicht besonders geeignet. Man schmilzt entweder in einem mit Koks befeuerten Windofen mit Essenzug oder benutzt Gebläsewind-

öfen, die mit Koks, Leuchtgas oder Dämpfen von Petroleum, Ligroïn, Benzin etc. geheizt werden[1]).

Bequemer und häufiger angewendet als die Granalienprobe ist die Barren- oder Aushiebprobe.

Von vollkommen blank gefeilten, gemeisselten oder gefrästen Stellen der Barren oder Platten entnimmt man mittels eines gekrümmten Meissels oder Hohlmeissels (Fig. 29) Proben von oben und unten, von den

Fig. 32.



entgegengesetzten oberen und unteren Kanten oder Ecken und vereinigt die Proben, oder wägt annähernd gleiche Mengen davon ab. Bei der Ermittelung des Feingehaltes von Edelmetallbarren werden diese Proben (Ober- und Unterprobe) für sich untersucht und der Durchschnittsgehalt festgestellt.

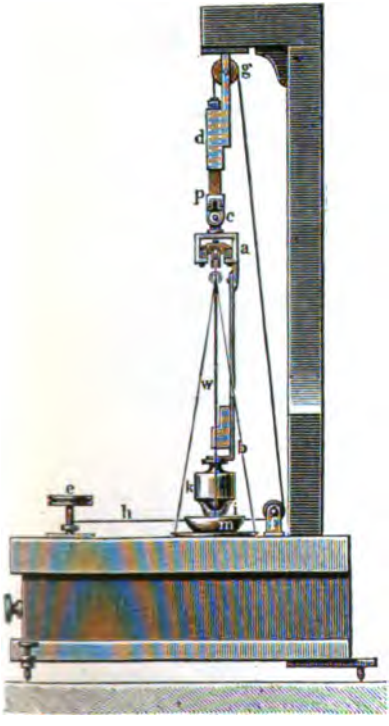
[1]) Solche Oefen baut seit langen Jahren als Specialität Th. Issem, Berlin N., Stralsunderstr. 9. Sehr praktisch sind ferner die diversen Oefen der technischen Abtheilung der deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. Main, die Gasöfen von Fletcher (Warrington, England) und die Benzinöfen (nach dem Prinzip des Bartel-Brenners) von Hoskins (Chicago), durch Max Kaehler & Martini, Berlin W., Wilhelm Str. 50, zu beziehen.

Die Aushiebproben werden auf einer polirten Ambosplatte mit ebensolchem Stahlhammer ausgeplattet oder mit Benutzung eines kleinen Walzwerks ausgewalzt (Fig. 30).

Erscheint die Metalloberfläche eisenhaltig (durch die Bearbeitung), dann beizt man mit einer geeigneten schwachen Säure.

Zinnreiche Bronzen, Proben von Lagerguss etc., die zur Analyse in Form von Spänen etc. verwendet werden müssen, werden dem Chemiker häufig in kleinen, kompakten Aushieben zugestellt, von denen man weder mit der Feile noch mit dem Bohrer Probe nehmen kann. Von solchen Stücken schlägt man mit dem scharfen Gussstahlmeissel auf einer Unterlage von Bronze oder Kupfer kleine Stücken ab, die man nachher mit dem Hammer zu möglichst dünnen Plättchen ausdehnt.

Fig. 33.



Von Barren, Blöcken oder grösseren Stücken notorisch sehr ungleichmässiger Legirungen (Zinn-, Blei-, Antimonlegirungen, Weissmetallen) entnimmt man Bohrproben, indem man sie in der Mitte und nahe einer Kante mit einem feinen Bohrer vollständig durchbohrt und die sehr feinen Späne gut durchmischt. Aus einer grösseren Quantität solcher Späne, von vielen Barren herrührend, stellt man sich durch Einschmelzen und Eingiessen in eine schwach erwärmte eiserne Form einen Probezain her, den man durchbohrt, oder man giesst das gut umgerührte Metall auf eine kalte und saubere Eisenplatte aus und entnimmt mit der Metallscheere (Fig. 31) Probeschnitzel von verschiedenen Stellen.

Verunreinigungen der Probespäne.

Allen Bohrproben entzieht man die etwa hineingerathenen Eisensplitter durch einen kräftigen Hufeisenmagneten (Ausbreiten der Späne auf Papier u. s. w.).

Lässt man die Bohrspäne durch einen Mechaniker oder Schlosser herstellen, dann achtet man darauf, dass weder Oel noch Seifenwasser als Schmiermittel angewendet wird, und fängt die Späne auf einem Bogen Papier auf.

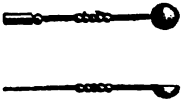
In Form von Spänen ins Laboratorium gelieferte Proben sind sehr misstrauisch anzusehen. Häufig sind sie (ausser durch Eisen) durch an der abweichenden Farbe erkennbare Späne anderer Metalle oder Legirungen verunreinigt, die man entweder ausliest oder nach Möglichkeit gleichmässig vertheilt. Schmieröl etc. in den Spänen giebt sich durch starkes Erhitzen einer Probe im Reagensglase durch Dämpfe und deren Geruch zu erkennen. Ausserdem finden sich häufig Schmutz, Sand, Holzsplitter und Papier darin. Man reinigt solche Späne, indem man eine Probe davon in einem kleinen Becherglase mit Chloroform übergiesst, nach 10 Minuten Stehen 1—2 Minuten lang mit einem Glasstabe gut durchrührt, die gefärbte und getrübte Flüssigkeit schnell abgiesst, diese Procedur noch einmal mit Chloroform und zweimal mit absolutem Alkohol wiederholt und sie dann in einer flachen Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbade schnell trocknet. Nach dem Ausziehen der Eisentheilchen mit dem Magneten siebt man dann noch das Feinste und damit den Sand ab.

Feilproben dürfen nur mit einer ganz sauberen, am besten neuen Feile entnommen werden. Manche Metalle und Legirungen verschmieren die Feile schnell.

Abwägen.

Zum Abwägen der Erze etc. für die Untersuchung kann jede hinreichend empfindliche Waage benutzt werden. In den Probirlaboratorien dient hierzu die einfache, schnell zu arretirende Schlieg- oder Erzwaage[1]) mit abnehmbaren Schälchen aus Neusilber (Fig. 32 und 33), welche bei höchstens 50 g Belastung auf 1 mg empfindlich ist. Fig. 34 stellt den Einwiegelöffel dar.

Fig. 34.



Eine sehr praktische Vereinigung einer Vorwaage (Tarirvorrichtung) mit einer empfindlichen analytischen Waage zeigt sich in der Konstruktion (Fig. 35) von Dr. R. Hase, Hannover[2]). Die Waage ist in d. Ztschr. f. ang. Chemie, 1898, S. 736; Chemiker-Ztg. 1898 S. 540 und Lunge Bd. I S. 25 beschrieben.

---

[1]) Von Lingke Nachfg., Freiberg i. S.; Westphal in Celle; Bekel in Hamburg-Eilbeck.

[2]) Diese auf Anregung von W. Witter, Hamburg, konstruirte Waage ist von Max Bekel, Hamburg-Eilbeck und Dr. R. Hase, Hannover, zu beziehen.

Zum Auswägen edler Metalle und deren Legirungen dienen in den Münzlaboratorien u. s. w. die den Schliegwaagen sehr ähnlichen Korn-

Fig. 85.

waagen[1]) im Glasgehäuse, welche bei 10 g Belastung auf 0,1—0,05 mg empfindlich sind. Jede gute chemische Waage ist für diesen Zweck zu brauchen, gestattet indessen nicht so schnelles Wägen.

Silber.

Die auf ihren Silbergehalt zu untersuchenden Substanzen sind sehr zahlreich und verschiedenartig. Es sind: silberhaltige Erze, Hüttenprodukte (Werkblei und Produkte von der Entsilberung des Werkbleis, Abzug, Abstrich, Glätte, Herd und Test, Blei- und Kupfersteine, Speisen, Ofenbrüche, Flugstaub, Schlacken, Schwarzkupfer, Blicksilber, Brandsilber), Cementsilber, Schwefelsilber, Amalgame und Rückstände von

[1]) Kornwaagen und chemische Waagen bauen: Bunge Nachf., Hamburg; Max Bekel, Hamburg-Eilbeck; Sartorius-Göttingen; Westphal-Celle L. Oertling-London u. A.

Amalgamations- und Extraktionsprocessen, Silberlegirungen und Abfälle von deren Verarbeitung (Krätzen), versilberte Gegenstände, Versilberungsflüssigkeiten oder Silberbäder u. a. m.

In den meisten Fällen empfiehlt sich der „trockene Weg", das eigentliche Probirverfahren zur Ermittelung des Silbergehaltes; der „nasse Weg" findet Anwendung auf Silber selbst (Blicksilber, Brandsilber, Barrensilber), silberreiche Legirungen wie Münzlegirungen etc. und Silberbäder, deren Gehalte durch Fällanalysen und durch Titration am genauesten bestimmt werden können.

Manchmal wird auch der nasse Weg mit dem trockenen kombinirt.

Silbererze.

Die wichtigsten sind:

Gediegen Silber, nicht selten geringe Mengen Gold, Quecksilber, Kupfer, Eisen, Arsen und Antimon enthaltend.

Antimonsilber; bis zu 94% Silber führend.

Silberglanz, Ag_2S; mit 87,1% Silber.

Polybasit, $9\,(Cu, Ag)_2S$, $(SbAs)_2S_3$; Silbergehalt bis 72%.

Stephanit, $5\,Ag_2S$, Sb_2S_3; mit 68% Silber.

Dunkles Rothgiltigerz, $3\,Ag_2S$, Sb_2S_3; 59,8% Silber enthaltend.

Lichtes Rothgiltigerz, $3\,Ag_2S$, As_2S_3; 65,5% Silber enthaltend.

Silberkupferglanz, $Cu_2S + Ag_2S$; 53% Silber enthaltend.

Schilfglaserz, $3\,Ag_2S$, $4\,PbS$, $3\,Sb_2S_3$; 23% Silber enthaltend.

Silber-Amalgame, bis zu 95% Silber-Gehalt.

Hornsilber (Chlorsilber), enthält 72,5% Silber.

Chlor-Brom-Silber, $AgCl + 3\,AgBr$ bis $AgBr + 3\,AgCl$; Silbergehalt bis zu 70%.

Das meiste Silber wird nicht aus den eigentlichen Silber-Erzen, sondern aus silberhaltigem Bleiglanze gewonnen.

Silberproben auf trockenem Wege[1]).

Diese bestehen in einer Bindung des Edelmetalls (Silber und Gold) an reines, edelmetallfreies Blei durch einen Schmelzprocess, der Verbleiung, und darauf folgender Kupellation des Werkbleis. Man bewirkt die Verbleiung nach zwei verschiedenen Methoden, entweder durch die für alle silberhaltigen Substanzen geeignete Ansiedeprobe oder durch die Tiegelprobe.

[1]) Es sei hier besonders auf die weitverbreiteten Specialwerke über Probirkunde von Bruno Kerl hingewiesen, nämlich: die ausführliche „Metallurgische Probirkunst." II. Aufl. Leipzig, Arthur Felix 1882 und das „Probirbuch" (kurzgefasste Anleitung u. s. w. II. Aufl. Leipzig, Arthur Felix 1894.

Trockene Proben für Erze etc.

ausgenommen Silberlegirungen.

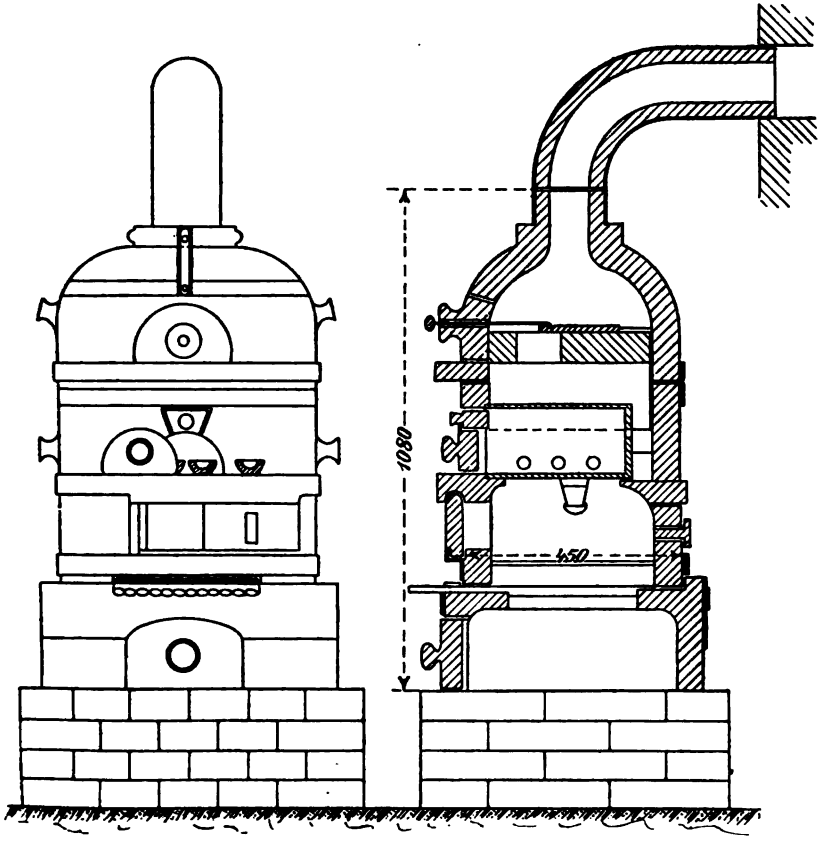
I. Verbleiung.

a) Die Ansiedeprobe

(Verschlackungs- oder Eintränkprobe).

Sie wird mit Benutzung eines Muffelofens ausgeführt, der mit Steinkohlen, Koks oder Leuchtgas[1]) (auch Benzin, Ligroin etc.) geheizt wird und mit einer gut ziehenden Esse in Verbindung steht.

Fig. 36. Fig. 37.

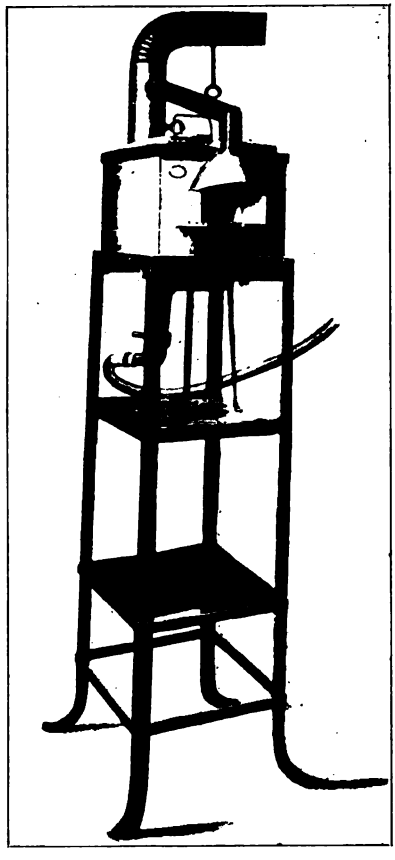


[1]) Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg stehen für Ansiedeproben und Kupellationen ausschliesslich Gas-Muffelöfen in Anwendung. Vorzüge: sehr reinliches Arbeiten, genaueste Regulirung der Temperatur und dementsprechend geringe Silberverluste bei der Ausführung der Proben.

Fig. 36 und 37. Transportabler Freiberger Muffelofen für Steinkohlen- und Koksfeuerung.

Fig. 38. Genfer Gas-Muffelofen.

Fig. 38.



Ausführung der Probe. Von der feingepulverten Durchschnittsprobe des Erzes etc. wägt man auf der Schliegwaage oder Einwiegewaage (Abb. No. 32 S. 110) gewöhnlich einen Probircentner ab (1 Probircentner = 100 Probirpfund, 1 Pfd. = 100 Pfundtheile; auf g bezogen ist der Oberharzer Probircentner = 5,0 g, der Freiberger = 3,75 g), von silberreichen Substanzen weniger, von sehr armen mehr (3—5 Ctr.), wenn entsprechend grosse Probirgefässe (Ansiedescherben) vorhanden sind.

Das erforderliche Quantum von feingekörntem Probirblei[1]) wird mit einem Messinglöffel von bekanntem Inhalt abgemessen, nach Augenmaass halbirt, die eine Hälfte im Ansiedescherben mit dem Erzpulver gut durchgemischt und darauf die andere Hälfte als Decke gleichmässig aufgestreut. Wenn nöthig, giebt man obenauf etwas Borax. Ist in der Gangart viel Kieselsäure (Quarz, Silikate), so begünstigt man deren Verschlackung durch einen Zusatz silberfreier Glätte.

[1]) Ansiedescherben, Kapellen und alle sonstigen Probirgefässe, Muffelöfen mit Zubehör, Probirblei und Glätte sind in bester Qualität von dem „Handelsbureau der Kgl. sächs. Hüttenwerke zu Freiberg in Sachsen" zu beziehen.

Dieselben Gegenstände, auch Gasöfen, alles Probirgeräth und Chemikalien liefert die „Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt am Main". Englische Probirgefässe der Battersea Works vertreibt C. F. Wischeropp, Berlin N., Friedrichstr. 130. Ganze Einrichtungen von Probirlaboratorien besorgen die Firmen Paul Altmann und Dr. Robert Muencke, beide Berlin N. W. Luisenstr., Dr. Peters & Rost, Berlin N. Chaussée-Str. u. A.

Von Substanzen, die bis zu 0,39 Proc. Silber enthalten, pflegt man doppelt einzuwägen, also zwei getrennte Proben auszuführen. Bei einem Gehalte von 0,40—0,79 Proc. wägt man dreifach ein, von 0,80—1,49 Proc. vierfach, von 1,50—2,99 Proc. sechsfach, von 3,00 Proc. und mehr acht- bis zehnfach und nimmt schliesslich das arithmetische Mittel aus den Gewichten der aus den Proben erhaltenen und einzeln abgewogenen Silberkörnchen als den wirklichen Gehalt an.

Ist man über den Gehalt der zu probirenden Substanz auch nicht annähernd unterrichtet, so macht man eine Vorprobe. Dies Verfahren ist in der zumeist ungleichmässigen Vertheilung des Silbers in reicheren Erzen begründet.

Die Höhe des Probirbleizusatzes hängt ganz von der Beschaffenheit des Probematerials ab. Für reinere Bleierze genügt das sechsfache Gewicht Probirblei, ebenso für Hartblei.

Substanzen mit höherem Eisen- und Zinkgehalte erfordern bedeutend mehr Blei, das 10—15fache Gewicht, solche mit hohem Gehalte an Kupfer, Nickel oder Zinn bis zum 30fachen Gewichte.

Fig. 39.

Fig. 40.

Aehnlich verhält es sich mit dem Zusatze von Borax, den man in Form von gepulvertem Boraxglas (entwässert und geschmolzen) anwendet. Er soll namentlich die Gangart und in Bleioxyd schwerlösliche Metalloxyde im Verlaufe der Probe verschlacken, wird von vornherein in möglichst geringer Menge zugegeben und nöthigenfalls nachgesetzt. Ausführliche Einzelangaben über diese Zusätze von Probirblei und Borax finden sich in Kerl's Probirbuch, II. Aufl. S. 85 und 86 in einer Tabelle zusammengestellt.

Von den aus bester Chamotte hergestellten, dickwandigen Ansiedescherben (Fig. 39) verlangt man grosse Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temperaturwechsel und gegen die korrodirende Einwirkung des geschmolzenen Bleioxyds. Man verwendet mit Vorliebe diejenigen kleinen bez. grösseren Scherben, welche in grösster Anzahl in die zu benutzende Muffel gestellt werden können. Will man die einzelnen Scherben besonders bezeichnen, so benutzt man dazu Röthel und bringt die betr. Zahlen oder Striche an der Aussenseite an.

Die auf ein Probenbrett gestellten, beschickten Scherben werden mit der Backenkluft (Fig. 40) in die stark geheizte und hellrothglühende

Muffel eingetragen; in die Muffelmündung legt man eine flache und ausgeglühte Holzkohle und schliesst dann die Oeffnung.

In der nun beginnenden Periode des ersten „Heissthuns", der Schmelzperiode, muss besonders hohe Temperatur herrschen, wenn die Probesubstanz viel Eisen, Zink, Zinn, Kupfer oder Nickel und Kobalt enthält. Derartigen Proben setzt man von vornherein reichlich Borax zu. Wenn die Scherben nach 15—20 Minuten hellglühend erscheinen, ihr Inhalt glatt geschmolzen ist, sich reichlich Bleidämpfe entwickeln und ein Glättering entsteht, wird die Muffel geöffnet. Die in der jetzt eintretenden Verschlackungsperiode im ununterbrochenen Strome in und durch die Muffel strömende Luft bewirkt eine schnell vorschreitende Oxydation des Inhaltes der Scherben, theils direkt, theils durch oxydirende Einwirkung des reichlich entstehenden Bleioxds (Glätte) auf noch unzersetzte Metallverbindungen. Schwefel, Arsen, Antimon u. s. w. verflüchtigen sich grösstentheils, die Metalloxyde und die Gangart lösen sich allmählich in der geschmolzenen Glätte und dem Borax auf, vorhandene Edelmetalle gehen vollständig in das Blei, welches gleichzeitig

Fig. 41.

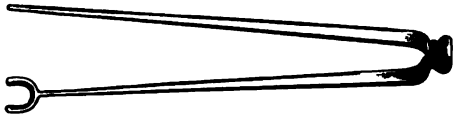


Fig. 42.

auch andere Metalle (Kupfer, Zinn, Wismuth, Eisen) sowie Arsen und Antimon in gewissen Mengen aufnehmen kann.

Während dieses Schmelzens bei Luftzutritt verbreitert sich der Glättering immer mehr, bis schliesslich die ganze Bleioberfläche mit Schlacke und Borax bedeckt ist. Die Temperatur in der Muffel ist in dieser Periode erheblich gesunken. Man schliesst jetzt die Muffelöffnung, feuert (letztes Heissthun), um den Scherbeninhalt recht dünnflüssig zu machen, nimmt nach 10—15 Minuten die Scherben mit der Gabelkluft (Fig. 41) heraus und entleert entweder ihren Inhalt in die Vertiefungen eines mit aufgeschlämmtem Röthel ausgestrichenen, an der Muffel scharf getrockneten Buckelbleches (Fig. 42) oder lässt die Scherben mit Inhalt erkalten.

Das erkaltete Blei (Werkblei) wird darauf durch Hammerschläge auf dem Ambos entschlackt, abgebürstet und in die Form eines Würfels gebracht, dessen Kanten und Ecken man durch gelinde Schläge abstumpft. Erweist sich das Blei hierbei als sehr brüchig, verursacht durch einen erheblichen Gehalt an Arsen oder Antimon, so darf es nicht direkt abgetrieben werden (siehe Kupellation); es wird besser vorher

mit dem gleichen bis dem doppelten Gewichte Probirblei noch einmal dem Ansieden und Verschlacken unterworfen.

Bleikönige im Gewichte von über 15—20 g werden zweckmässig nochmals auf entsprechend kleinen Ansiedescherben verschlackt, weil hierbei die unvermeidlichen Silberverluste niedriger sind als beim direkten Abtreiben auf der Kapelle. Bei zu lange fortgesetztem Verschlacken oxydirt sich alles Blei und das Edelmetall verschwindet in der Schlacke.

Ist das probirte Erz so silberarm, dass aus einem oder einigen Probircentnern davon nur ein winziges Silberkörnchen zu erwarten ist, so wird „koncentrirt", d. h. es werden die Werkbleikönige von mehreren Ansiedeproben vereinigt, auf einem grösseren Scherben verschlackt und dies nöthigenfalls nochmals oder noch mehrfach wiederholt, bis sich schliesslich das Silber aus vielen Centnern Erz in 2 Bleikönigen von je 10—15 g Gewicht angesammelt hat. So verfährt man z. B. auch mit dem gewöhnlich sehr silberarmen Schwarzkupfer u. a.

Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg[1]) wird kupferhaltiges Schwefelsilber (bei Silberextraktionsprocessen gewonnen) zweimal verschlackt, Einwaage nicht über 2 g.

Von Schleifstaub der Silberarbeiter wendet man dort nur je 1 g an, führt die Probe 5—10fach aus und koncentrirt die vereinigten Werkbleikönige durch Verschlacken.

b) Die Tiegelprobe.

Nach dieser Probe lässt sich das Edelmetall aus einer grösseren Menge Probesubstanz durch eine Schmelzung in kurzer Zeit in einem Bleikönige ansammeln, der dann sofort auf der Kapelle abgetrieben werden kann. Besonders geeignet ist sie zum Probiren tellurhaltiger Erze und solcher, die Hornsilber enthalten; ausserdem aber auch für sehr arme Erze, Schlacken, Abgänge von der Erzaufbereitung und die sehr verschiedenartig beschaffenen Edelmetallkrätzen, namentlich wenn sich kohlige Substanzen[2]) darin vorfinden.

Zur Ausführung der Probe benutzt man möglichst glattwandige, feuerfeste Tiegel (Deutsche Scheideanstalt, Battersea Works), trägt die Mischung von Erz etc. mit Bleiglätte[3]) oder Bleiweiss, Fluss- und

[1]) Freundliche Privatmittheilungen des Vorstehers Herrn W. Witter, Hamburg.

[1]) Adolf Goerz, Ueber Probiren von Gekrätzen durch Ansieden und durch Schmelzen im geschlossenen Gefässe. Berg- u. Httm. Ztg. 1886, S. 441.

[2]) Der Silbergehalt der verwendeten Glätte muss hierbei berücksichtigt werden. Bleiweiss pflegt sehr silberarm, nahezu silberfrei zu sein, besonders das auf nassem Wege aus Bleilösungen hergestellte. Solches ist von Buschel & Co., Magdeburg zu beziehen.

Reduktionsmitteln und verschmilzt im Windofen mit Holzkohlen- oder Koksfeuer (auch im Gasofen von Perrot, Rössler) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum ruhigen Fliessen.

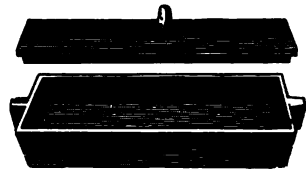
Hierbei soll das Bleioxyd vorhandene Schwefelmetalle u. s. w. zerlegen und das durch Kohlenstoff und die Schwefelmetalle reducirte Blei das Edelmetall (Silber und Gold) aufnehmen.

An Schwefel, Arsen, Antimon oder Zink reiche Substanzen werden besser vorher auf Röstscherben oder Röstkästen (Fig. 43 und 44) abgeröstet, weil sonst nicht unerhebliche Mengen von Silber in die Schlacke gehen.

Eine in allen Fällen mit gleich gutem Erfolge anwendbare Beschickung existirt nicht. Für Erze eignet sich z. B. in vielen Fällen folgende englische Beschickung: 10 g Erz, 10 g Soda (98 %-ige Ammoniak-, oder Solvaysoda), 50 g Glätte und 1,5 g Weinstein werden in dem

Fig. 43.

Fig. 44.



1/5 der nat. Grösse.

geräumigen Tiegel mit einem Spatel gut durchgemischt, darauf 10 g entwässerter Borax und obenauf 10 g kalcinirtes (verknistertes) Kochsalz geschüttet. Der Tiegel wird bedeckt in den Windofen auf einen 5—6 cm hohen feuerfesten Untersatz (Käse) oder ein Stück eines feuerfesten Steines gestellt; direkt über den Roststäben kühlt noch die von unten einströmende Luft.

Wenn das betreffende Erz viel Schwefelkies enthält, der aus Glätte Blei reducirt, ist ein Zusatz von Weinstein (Kohlepulver, Mehl) nicht nothwendig.

Für arme Erze genügt doppelte Ausführung der Probe; von reicheren Erzen sowie Edelmetallkrätzen[1]) macht man bis zu 6 Proben.

Eine bewährte Krätzbeschickung ist nach Kerl: „Einschütten von 10 g Borax, 10 g Weinstein und 20 g Glätte in einen glattwandigen, oben 75 mm weiten und 110 mm hohen Tiegel, Befeuchten der inneren

[1]) Das durch Absieben aus zerkleinerten Krätzen gewonnene Metall wird nach der Entfernung des metallischen Eisens mit dem Magneten für sich mit Borax und Soda im Tiegel eingeschmolzen, das Gewicht des Barrens festgestellt (Verhältniss zur ganzen Probemenge) und der Feingehalt aus mit dem Meissel entnommenen Proben (Ober- und Unterprobe) ermittelt.

Tiegelwandung durch Hineinhauchen, Schräghalten und Drehen des Tiegels, so dass auf $^2/_3$ seiner Höhe Glätte an der Tiegelwandung hängen bleibt (hierdurch glasirt sich der Tiegel beim beginnenden Schmelzen der Beschickung, Metallkörnchen bleiben dann nicht an der Wandung haften), Hinzufügen von 15 g Pottasche und 25 g Krätze, Mengen des Ganzen mit einem breiten Spatel, dann Decke von 10 g Soda und 12 mm hoch Kochsalz, zuletzt Herumstreuen von 5 g Glätte rings um die Tiegelwand."

Etwa 4—6 solcher so beschickter und bedeckter Tiegel werden im Windofen von entsprechender Rostfläche in gleichmässigen Abständen von einander und von der Ofenwandung, auf 40—50 mm hohen Thonuntersätzen (Käsen) stehend, zunächst $^1/_4$ Stunde lang, bis das Aufblähen der Beschickung aufhört, mässig erhitzt, und diese darauf nach dem Herausziehen des Fuchsschiebers in 20 Minuten bis zum gleichmässigen Fliessen eingeschmolzen.

Der Tiegelinhalt wird nicht ausgegossen. Man nimmt die Tiegel mit einer im rechten Winkel gebogenen Tiegelzange aus dem Ofen, lässt sie vollständig erkalten, entschlackt die durch Abbürsten zu reinigenden Bleikönige und treibt sie ab (siehe Abtreiben S. 123). Diese Schmelzungen lassen sich mit nicht sehr strengflüssigen Beschickungen auch im Muffelofen ausführen. Man stellt dann die Tiegel nach hinten in die Muffel, legt nach $^1/_4$ Stunde davor eine hohe Schicht schon ausgeglühter Holzkohle und schliesst die Muffel.

Bei sehr gleichartiger Beschaffenheit des Probematerials begnügt man sich wohl auch mit einmaliger Ausführung der Probe. Im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg[1]) wendet man für Erze und Krätzen folgende Beschickung an: Einwage 20—25 g, Fluss von 28 g Pottasche, 10 g Soda, 10—12 g Weinstein, 20—25 g silberfreie Glätte, 1—2 g Holzkohle, 10—14 g Borax. Decke von wenig Glätte und reichlich Kochsalz.

Von armen Quarzen und sonstigen Gesteinen und Sanden verschmilzt man bis zu 500 g auf einmal. Als Beschickung empfiehlt sich das 2—3fache der Einwage an calc. Soda, 20 g Bleiweiss und 3 g Holzkohlenpulver. Die Mischung wird wegen des starken Aufschäumens nach und nach mit einer Metallschaufel (Fig. 45) eingetragen, abwechselnd mit Borax, von dem bis zu 25% der Einwage zugesetzt werden. Ist das Gestein stark eisenschüssig, so nimmt man bedeutend mehr Holzkohle, weil davon viel zur Reduktion des Eisenoxyds zu Oxydul verbraucht wird und andernfalls keine Bleireduktion stattfindet. Vortheilhaft ist ausserdem Aufstreuen einer Mischung von Glätte

[1]) Nach freundlichen Privat-Mittheilungen des Vorstehers des Staatshüttenlaboratoriums zu Hamburg, Herrn W. Witter.

Fig. 45.

Fig. 46 u. 47.

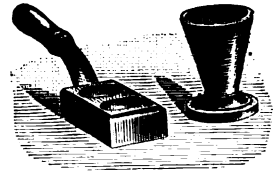


Fig. 48 und 49. Windöfen aus dem Probirlaboratorium der Kgl. Bergakademie zu Berlin.

Fig. 48.

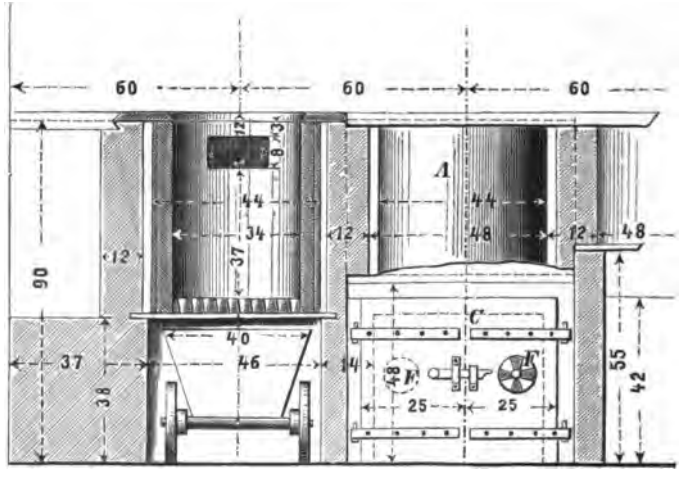
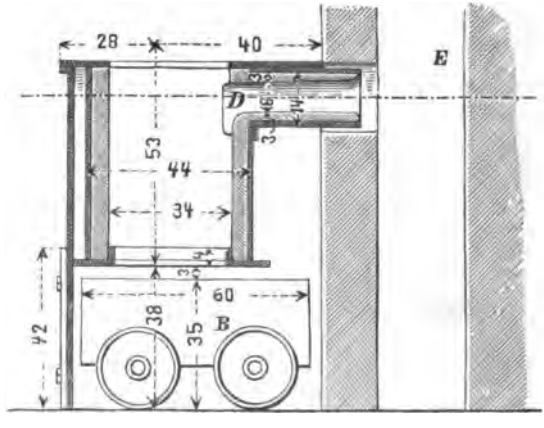


Fig. 49.



und Weinstein (oder auch etwas Kornblei) auf die ruhig fliessende Schmelze.

Beim Probiren von Bleischlacken (Einwage 50 g und darüber) durch längeres Schmelzen mit Soda, Pottasche und Weinstein setzt man Kornblei zu oder streut dasselbe nach dem Einschmelzen oben auf.

Bleierze werden vielfach im eisernen Tiegel (starken, schmiedeeisernen) probirt (siehe Bleiproben S. 249) und die erhaltenen Bleikönige zur Silberbestimmung angewendet[2]). Man setzt in diesem Falle dem Erz 15—20 g Glätte zu, schmilzt ein und macht einen Zusatz von Glätte, Fluss und Kohle, wodurch etwa in der Schlacke schwebendes Metall sicher niedergerissen wird. Die Resultate stimmen mit denen der Ansiedeprobe überein. Für die Silberbestimmung in Blenden eignet sich die Ansiedeprobe; die Tiegelprobe giebt zu niedrige Resultate.

Beim Probiren sehr reicher Erze geht eine nennenswerthe Menge Silber in die Schlacke. Um dieses zu gewinnen, entleert man den Tiegelinhalt in einen angewärmten eisernen Einguss (Fig. 46 u. 47), sammelt die Schlacke und verschmilzt sie in demselben Tiegel mit Borax, Weinstein und Glätte. Bei ärmeren Probematerialien wird der Verlust durch Verschlackung nicht berücksichtigt.

II. Die Kupellation, das Abtreiben des Werkbleies.

Die Abscheidung des Silbers (zusammen mit etwa vorhandenem Gold) erfolgt aus dem durch die Ansiedeprobe oder die Tiegelprobe erhaltenen Werkblei durch ein oxydirendes Schmelzen auf der aus reiner Knochenasche (oder Surrogaten, Aescher etc.) hergestellten Kapelle (Fig. 50) im Muffelofen bei heller Rothgluth. Hierbei saugt die poröse und feuerbeständige Kapelle das entstehende Bleioxyd allmählich in sich auf und schliesslich bleibt ein sich nicht mehr verkleinerndes, glänzendes Metallkorn, das Silber, auf der Kapelle zurück.

Fig. 50.

Dies Verfahren ist sehr alt und bewährt; seine korrekte Ausführung erfordert viel praktische Erfahrung.

Zur Herstellung der Kapellen (Erzkapellen) dient am besten durch Zerstampfen und Sieben aus weissgebrannten Schafs- oder Pferdeknochen gewonnenes Knochenmehl, etwa so fein wie grobes Weizenmehl. Nach dem Durchfeuchten mit wenig Wasser (in dem 2% Pottasche gelöst ist) formt man hieraus mittelst „Mönch und Nonne", der aus

[2]) Nach freundlichen Mittheilungen des Vorstehers des Staatshüttenlaboratoriums zu Hamburg, Herrn W. Witter.

Messing hergestellten Kapellenform, die zunächst sehr zerbrechlichen Kapellen, welche man auf Wandbrettern im Ofenraume aufstapelt und vollkommen lufttrocken werden lässt. Sie werden erst nach Monaten in Gebrauch genommen.

Zur maschinellen Herstellung bedient man sich eines Balanciers, siehe Muspratt. 4. Aufl. Bd. 3. S. 1721.

Die gewöhnliche „Erzkapelle“ fasst 15—20 g Blei und kann das daraus entstehende Bleioxyd aufsaugen, grössere Kapellen werden nur vereinzelt benutzt, z. B. für armes Werkblei.

Ausführung der Probe. Vor Beginn des Abtreibens werden die Kapellen in der Muffel ganz allmählich ausgeglüht, abgeäthmet, um Feuchtigkeit und Kohlensäure vollständig daraus zu entfernen. Man stellt sie vor dem Anheizen in einer oder mehreren Reihen hinten in der Muffel auf und lässt sie vor der Benutzung mindestens $^1/_4$ Stunde in heller Rothgluth. Wenn man dies unterlässt, tritt späterhin ein Spritzen des auf den Kapellen eingeschmolzenen Bleies ein und sämmtliche Proben sind dann zu verwerfen.

Man zieht die gut abgeäthmeten Kapellen mit dem eisernen Haken auf dem ebenen (schwach nach vorn geneigten) Muffelboden nach vorn und bringt sie im vorderen Drittel der stark glühenden Muffel in eine Reihe neben einander. Für eine grössere Zahl von Proben werden zwei oder mehrere Reihen von Kapellen so aufgestellt, dass die einzelnen Kapellen wechselständig stehen.

Die auf einem kleinen Buckelbleche liegenden, sorgfältig abgebürsteten und an Kanten und Ecken abgestumpften Bleikönige werden mit einer am Ende umgebogenen Kluft (Fig. 51) vorsichtig auf die leicht zu beschädigenden Kapellen gesetzt, von denen zuerst die vordere Reihe u. s. f. beschickt wird.

In die Muffelmündung legt man eine flache, ausgeglühte Holzkohle oder ein Stück Retortengraphit, schliesst die Muffel und lässt das Blei einschmelzen, wobei es sich zunächst mit einer dunklen Krätzhaut überzieht.

Wenn diese verschwunden, das mit konvexer Oberfläche eingeschmolzene Blei stark raucht (Antreiben des Bleis), wird die Muffel ganz oder theilweise geöffnet und es beginnt das eigentliche Abtreiben.

Die Oxydation geht jetzt schnell vor sich. Allmählich bilden sich auf der Bleioberfläche Pünktchen flüssiger Glätte (Glätt-Augen, -Perlen oder -Thränen), die sich hin und her bewegen und von der porösen Kapelle aufgesogen werden. Bei nicht zu hoher Temperatur wirbelt der Bleirauch und es bildet sich nach und nach am inneren Rande der Kapellen etwas krystallinische, dunkelroth erscheinende Federglätte (kalt citronengelb). Gleichzeitig vereinigen sich die von der konvexen

Bleioberfläche heruntersinkenden Glättaugen zu einem das Blei ringförmig umgebenden Glattrande von mässiger Breite.

Gewöhnlich ist die Temperatur in der Muffel von vornherein zu hoch, was man an dem geraden Aufsteigen des Bleirauches und dem Ausbleiben des Glättrandes erkennt. In diesem Falle kühlt man die Proben durch schnelles Einsetzen einer grösseren Zahl von Probirgefässen (Röstscherben, Bleischerben) hinter die Kapellen ab oder man führt das Kühleisen (Fig. 52) dicht über den Kapellen langsam hin und her. Man hört auf mit Kühlen, wenn sich der Glättrand resp. Federglätte bildet. Letztere tritt gewöhnlich nur beim Abtreiben reiner, namentlich kupferfreier Werkbleie auf.

Ist die Temperatur zu niedrig, schleicht der Bleirauch über den ziemlich dunkel aussehenden Kapellen durch die Muffel, so muss flott geschürt werden, weil sonst leicht ein „Einfrieren", Erstarren der Proben, eintreten kann. Derartige erfrorene Proben werden verworfen.

Fig. 51.

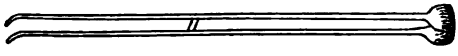


Fig. 52.

Im Verlaufe des Abtreibens werden die Glättaugen allmählich grösser und die immer silberreicher werdende Bleilegirung strengflüssiger. Durch die ununterbrochen in die Muffel eindringende kalte Luft wird aber die Temperatur erniedrigt, weshalb man schürt, die Kapellen weiter nach hinten in den heisseren Theil der Muffel schiebt und die Muffelöffnung theilweise schliesst. Zuletzt verschwinden die Glättaugen auf dem immer kleiner gewordenen Metallkönige, schleierähnliche und in Regenbogenfarben spielende Oxydhäutchen (nur auf grösseren Körnern erkennbar) zeigen sich kurze Zeit und dann plötzlich wird das Korn vollkommen blank, es „blickt" und leuchtet vor dem Erstarren noch einmal auf.

Kapellen mit winzigen Silberkörnern (im Gewichte von einigen mg) können sofort aus dem Ofen genommen werden; solche mit grösseren Silberkörnern zieht man allmählich nach vorn, damit das Silber langsam erstarrt. Andernfalls tritt leicht das gewöhnlich mit Silberverlust verbundene „Spratzen" des Korns ein, wobei der von dem flüssigen Silber absorbirte Sauerstoff die schon erstarrte Oberfläche des Korns durchbricht und plötzlich entweicht.

Solche „gespratzte" Körner sind deshalb meist leichter als die übrigen und werden bei der Berechnung des Gehaltes nicht berücksichtigt. Durch Bedecken der betr. Kapellen mit umgekehrt aufge-

setzten Kapellen erreicht man langsame Abkühlung, auch wenn man sie sofort aus dem Ofen nimmt.

Die kugelförmigen, kleineren und die halbkugelförmigen, grösseren Körner werden mit der federnden Kornzange herausgestochen, seitlich gedrückt, zur Entfernung der anhaftenden Kapellenmasse mit der harten Kornbürste auf der Unterseite gut abgebürstet und auf ein Bleiblech (Bleiplatte von der Grösse einer Spielkarte, mit vielen kleinen Vertiefungen) gelegt.

Körnchen von regelrecht verlaufenen Proben sind oben glänzend weiss, unten matt silberweiss. Hatte das Blicken bei zu niedriger Temperatur (in Glätte) stattgefunden, so erscheinen die betr. Körner oberflächlich matt und gelblich durch ein Glättehäutchen und besitzen dann häufig einen Bleisack, d. h. die unterste Parthie des Kornes ist stark bleihaltig und sieht bläulich-weiss aus. Solche (zu schweren) Körner werden verworfen.

Die Körner bestehen niemals aus vollkommen reinem Silber; sie enthalten 0,2—0,3 % Blei, auch Spuren von Kupfer und Wismuth. Durch diesen Rückhalt wird der unvermeidliche Silberverlust bei der Probe zum Theil ausgeglichen.

In dem Probematerial enthaltenes Gold (auch Platin) hat sich an dem Silberkorn quantitativ angesammelt und wird daraus bestimmt (siehe Gold S. 150).

Das Auswägen der Körner geschieht auf der empfindlichen Kornwaage oder auf einer chemischen Waage auf 0,1, besser 0,05 mg genau. Hatte man mit Probirgewichten (Centner) eingewogen, dann wägt man auch nach Pfunden, Pfundtheilen bezw. Bruchtheilen von letzteren aus.

Körner aus silberhaltigen Bleierzen pflegen sehr gut im Gewicht übereinzustimmen, solche aus eigentlichen Silbererzen (besonders denen mit gediegenem Silber, Silberglanz oder Hornsilber) zeigen wegen der ungleichmässigen Vertheilung des Silbers in dem Probematerial oft erhebliche Abweichungen. In diesem Falle hat man vielfach eingewogen und nimmt das arithmetische Mittel. Silberverluste[1]) entstehen in geringem Maasse beim Ansieden und bei der Tiegelschmelzung durch Verschlacken von Silber; weit erheblicher sind die Verluste beim Abtreiben. Hierbei wird Silberoxyd mit der Glätte in die Kapellenmasse geführt (Kapellenzug oder Kapellenraub, besonders hoch bei sehr porösen Kapellen), ausserdem verdampft etwas Silber zusammen mit Blei.

Abgeblickte Proben werden bald nach dem Blicken aus dem Ofen genommen, weil sonst Silberverflüchtigung stattfindet.

---

[1]) H. Rössler, Untersuchungen über den Grad der Genauigkeit bei Silberproben. Ztschr. f. ang. Chemie 1888, 20.

In Gasmuffelöfen, deren Muffeln keine seitlichen Durchbrechungen besitzen (im Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg ausschliesslich in Anwendung) erleiden die Proben die geringsten Verluste, hauptsächlich wegen der bei solchen Oefen genau regulirbaren Temperaturen.

Wird bei reichen Erzen etc. grosse Genauigkeit der Probe gefordert, so verschmilzt man die zerkleinerten Kapellen reducirend auf Werkblei (siehe Goldproben S. 150), treibt ab und erhält dann den grössten Theil des in die Kapelle gegangenen Edelmetalls in Form eines wägbaren Körnchens.

In unreinen Silberniederschlägen (unr. Ag Cl, Ag J oder $Ag_2 S$), wie man sie aus den bei der Extraktion von armen Erzen, Kiesabbränden etc. gewonnenen Laugen erhält, bestimmt man das Silber am besten durch Ansieden mit wenig Blei und Abtreiben des Werkbleis (siehe kombinirte nasse und trockene Proben für Erze etc.)

Man wickelt in das scharf getrocknete Filter einige g Probirblei und taucht das kleine Packet in schon auf dem Ansiedescherben eingeschmolzenem Blei unter (amerikanisches Verfahren von C. Whitehead u. Titus Ulke).

Kombinirte Blei- und Silberprobe.

In Glätte, Abstrich, Herd und anderen oxydischen Produkten bestimmt man den Silbergehalt durch reducirendes Schmelzen auf Blei (siehe Bleiproben S. 251) und Abtreiben des Bleikönigs. Ebenso verfährt man mit Bleikönigen, welche aus Bleiglanz durch die Pottaschenprobe (Bleiproben S. 251) erschmolzen wurden.

Die quantitative Löthrohrprobe nach Plattner[1]) ist für Erzsucher (Prospektoren) von besonderer Wichtigkeit; sie giebt bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen (0,1 g) entsprechend genaue Resultate, grosse Uebung vorausgesetzt.

Kombinirte nasse und trockene Silberprobe für Erze
(auch goldhaltige, möglichst bleifreie Erze).

Sehr edelmetallarme Pyrite, Blenden, Arsenkiese etc. werden in Quantitäten bis zu 500 g in der Muffel auf Röstscherben oder Chamotterröstkästen als feines Pulver in dünner Schicht ausgebreitet geröstet; auch aus Schwarzblech hergestellte, mit Röthel ausgestrichene Kästen sind hierzu brauchbar. Dem erkalteten Röstgute mischt man $^1/_3$ seines Volumens Holzkohlenpulver ein, wiederholt die Röstung und dasselbe

[1]) Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohre, VI. Aufl. Bearbeitet von Prof. Dr. Friedr. Kolbeck. Leipzig 1897, J. A. Barth.

nochmals, um Schwefel und Arsen auch aus den bei der Röstung entstandenen Sulfaten und Arseniaten möglichst vollständig auszutreiben. Das darauf sehr fein zerriebene Material wird in einer starken 2 Literflasche (mit Glasstopfen) mit $1^1/_2$ Litern einer mit Chlor gesättigten koncentrirten Kochsalzlösung übergossen, 10 ccm Brom zugegeben und die Flasche während einiger Tage häufig geschüttelt. Riecht der Inhalt nach 24 Stunden nicht mehr stark, so macht man einen neuen Bromzusatz und schüttelt wiederholt. Schliesslich hebert man die Lauge ab, dekantirt mehrfach mit heisser, koncentrirter Salmiaklösung, kocht aus den vereinigten Laugen das freie Chlor und Brom in einer Schale fort, setzt 100 ccm Salzsäure und 100 ccm gesättigte wässrige schweflige Säure zu, kocht letztere fort, trägt allmählich 25 ccm kaltgesättigte Schwefelnatriumlösung (Na_2S) ein, kocht nochmals $^1/_4$ Stunde und filtrirt. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, das Filter im Porzellantiegel verascht, Substanz und Asche im Ansiedescherben mit 20—50 g Probirblei gemischt und damit verschlackt, das Werkblei abgetrieben. Die Scheidung von Gold und Silber in dem erhaltenen Korn erfolgt nach S. 150, Goldproben.

Kiesabbrände von Pyriten und Arsenkiesen werden zweimal mit eingemischter Kohle geröstet und wie oben behandelt.

Balling's maassanalytische Silberprobe für reine Bleiglanze.

Diese Probe lässt sich ohne Muffelofen ausführen, eignet sich aber nur für reinere und eisenarme Bleiglanze.

2—3 g des feingeriebenen Erzes werden in einem Porzellantiegel mit dem 4fachen Gewichte eines Flusses aus gleichen Theilen Soda und Salpeter (beide chlorfrei!) gemischt, der Tiegel bedeckt und bis zum vollständigen Schmelzen des Inhalts über einem Bunsenbrenner allmählich erhitzt; schliesslich rührt man die geschmolzene Masse mit einem angewärmten Glasstabe gut um. Die erkaltete Schmelze im Tiegel wird in einer halbkugelförmigen Porzellanschale mit kochendem dest. Wasser übergossen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Ungelöste (hauptsächlich Bleioxyd) auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Darauf spritzt man den Filterinhalt in die schon benutzte Porzellanschale, wäscht das Filter mit kochender, stark verdünnter Salpetersäure aus, filtrirt in die Schale, giebt 20 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) hinzu, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Salpetersäure auf, filtrirt, setzt (wenn nöthig) etwas Ferrisulfatlösung zu dem erkalteten Filtrat und titrirt mit einer Rhodanammoniumlösung, von der 1 ccm etwa 1 mg Silber entspricht (siehe Volhard's Methode, S. 138). Der beim Zusatz

von Ferrisulfat- oder Eisenalaunlösung entstehende weisse Niederschlag von Bleisulfat stört das Erkennen der Endreaktion nicht. Erforderliche Zeit ca. 3 Stunden.

Vollständige Analysen von eigentlichen Silbererzen (Giltigerzen, Silberglanz, Antimonsilber, Stephanit, Polybasit, Fahlerzen etc.) werden nicht für technische Zwecke ausgeführt. Soll nur der Silbergehalt analytisch ermittelt werden, dann löst man das Erzpulver (1 g) in Salpetersäure und Weinsäure (10 ccm HNO_3 + 2 g Weinsäure) und fällt das Silber durch Salzsäure oder, wenn das Erz darin nicht löslich, erhitzt man es (ca. 1 g) im Kugelrohr aus schwer schmelzbarem Glase im Chlorstrome[1]), reducirt die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle durch Erhitzen der Kugel im Wasserstoffstrome, löst die Metalle in schwacher Salpetersäure und fällt das Silber aus der stark verdünnten salpetersauren Lösung mit Salzsäure. Man wäscht dann mit schwach salpetersaurem Wasser bis zum Verschwinden der H Cl-Reaktion aus und trocknet im Luftbade.

Grössere Mengen von Chlorsilber wägt man als solches. Man verascht das Filter im gewogenen Porzellantiegel, behandelt die Asche mit einigen Tropfen H NO_3, später mit einigen Tropfen H Cl auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne, bringt das auf Glanzpapier aufbewahrte Chlorsilber in den Tiegel, bedeckt denselben und erhitzt allmählich bis zum Schmelzen des Chlorsilbers (dunkle Rothgluth). Wenige mg oder cg Chlorsilber bringt man nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Rose'schen Tiegel, verkohlt das Papier, legt den Deckel auf und reducirt das Chlorsilber durch 10 Minuten langes Glühen im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome. Nach dem Veraschen der Filterkohle wird das Silber als solches gewogen. (Porzellantiegel und Platintiegel lässt man 20—30 Minuten im Exsikkator stehen, ehe man sie auf die Waage bringt. Sie werden nie im glühenden oder sehr heissen Zustande in den Exsikkator gestellt.)

Elektrolytische Methoden[2]) zur Abscheidung des Silbers aus Lösungen von Erzen werden wenig angewendet.

Proben für Legirungen.

Von den Silberlegirungen werden die ärmeren durchweg auf trockenem Wege probirt; in den reicheren Legirungen bestimmt man sehr häufig den annähernden Gehalt durch eine trockene Probe, die man als „Vorprobe" für die darauf auf nassem Wege auszuführende exakte Be-

[1]) R. Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 1, S. 614 u. 626; Bd. 2, S. 493.

[2]) Kiliani, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1883, S. 400.

stimmung benutzt. Die Methoden zur Entnahme von Durchschnittsproben von Legirungen sind S. 107 u. f. besprochen.

Trockene Proben.

1. Werkblei. Bei der Verhüttung der Bleierze erhaltenes Werkblei wird, wenn wenig verunreinigt, in Mengen von 20—50 g direkt abgetrieben (siehe Kupellation S. 123 u. f.). Stark verunreinigtes Werkblei wird vorher mit der gleichen bis doppelten Quantität Probirblei verschlackt. Reichblei wird direkt abgetrieben. Entsilbertes Blei (Weichblei, Armblei) wird in Quantitäten von 100 g und darüber durch Verschlacken koncentrirt, der ca. 20 g wägende König abgetrieben.

2. Hartblei (Antimonblei) und das silberreiche, stark antimon- und arsenhaltige mexikanische Peñolesblei wird zunächst mit dem doppelten Gewichte Probirblei verschlackt, koncentrirt u. s. w.

3. Silberhaltiges Wismuth wird direkt abgetrieben.

4. Silberhaltiges Schwarzkupfer und Garkupfer erfordert Ansieden mit dem 30fachen Gewichte Probirblei, Koncentriren u. s. w.

5. Silberamalgam. Nach Kerl (Met. Probirkunst, II. Aufl., S. 301) destillirt man aus sehr quecksilberreichem Amalgam das meiste Quecksilber aus einer Glasretorte (Kaliglas) ab, verschlackt den Rückstand mit dem 6—8fachen Blei u. s. w.

Festes Amalgam wird auf einer Kapelle, die mit einer umgekehrten bedeckt ist, ganz allmählich während $1^1/_2$ Stunden in der Muffel bis zu heller Rothgluth erhitzt und darauf mit dem 6—8fachen Gewichte Probirblei abgetrieben.

6. Zinkschaum (Blei, Zink, Silber) von der Entsilberung des Werkbleis durch Zink muss mit dem 16fachen Gewichte Probirblei verschlackt werden. Nach L. Campredon[1]) behandelt man ihn zunächst auf nassem Wege, löst eine Durchschnittsprobe von 25 g in Salpetersäure und Weinsäure, fällt Silber (und viel Blei) durch Salzsäure, verschmilzt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Zusatz von 20 g Glätte und dem nöthigen Fluss (siehe Tiegelprobe) im Tiegel auf Werkblei und treibt dieses ab.

7. Blicksilber (mit 95—96% Ag), Brandsilber (mit 97 bis 99,5 % Ag) und Cementsilber werden nicht mehr auf trockenem, sondern nur noch auf nassem Wege probirt (siehe S. 140).

8. ***Kupferhaltiges Silber und Münzlegirungen.*** Derartige Legirungen, auch die silberreichsten, wurden vor der Einführung der

[1]) L. Campredon, Guide pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur, Paris, Baudry & Cie. 1898.

nassen Probe von Gay-Lussac ausschliesslich auf trockenem Wege probirt, indem man eine genau abgewogene Menge davon (2 × 0,5 g) mit einer hinreichenden Menge Probirblei auf der aus reiner Knochenasche gefertigten „Münzkapelle" in der Muffel des Münzproben- oder Feinprobenofens legirte und abtrieb.

Der unvermeidliche Silberverlust durch Kapellenzug ist für alle Silbergehalte durch sehr sorgfältige Bestimmungen der renommirtesten Münzprobirer seinerzeit ermittelt worden (siehe Korrektionstabelle in Kerl's Probirbuch, II. Aufl., S. 95) und wird dem Resultate der nach den Regeln der Kunst ausgeführten Probe hinzugerechnet, wodurch sich dann der wirkliche Feingehalt mit ziemlicher Genauigkeit ergiebt.

Vorprobe. Da der Bleizusatz (die Bleischweren) von dem Gehalte der Legirung an Kupfer und sonstigen unedlen Metallen abhängig ist, stellt man zunächst den annähernden Feingehalt der Legirung durch eine Strichprobe auf dem Probirsteine oder durch Abtreiben von 0,1 bis 0,2 g mit dem 18fachen Gewichte Probirblei fest.

Auf dem Probirsteine (schwarzer Kieselschiefer, Basalt) bringt man neben den durch Abreiben der Legirung gemachten Streifen solche mit Probirnadeln (Streichnadeln) von bekanntem Feingehalte (der nach „Löthigkeit" oder nach Tausendtheilen aufgestempelt ist) an und vergleicht die Färbungen, bis eine annähernde Uebereinstimmung mit dem Striche einer der Nadeln gefunden ist. Früher gab man den Feingehalt in Silberlegirungen nach „Löthigkeit" an. Vom Feinsilber enthält die „Mark" (zu 16 Loth) gerade 16 Loth Silber, 16löthig heisst also ebensoviel wie Feinsilber.

12löthiges Silber, die gewöhnlich zu Löffeln, Uhrkapseln etc. verarbeitete Legirung, enthält demnach $^{12}/_{16}$ Silber $= {}^{3}/_{4}$ seines Gewichts, 75 % oder, nach der jetzt üblichen und gesetzlich vorgeschriebenen Bezeichnung: 750 Tausendtheile Silber.

Durch die Anwesenheit von Zink in der Silberkupferlegirung wird die Strichprobe stark beeinflusst, die Schätzung fällt zu hoch aus.

Den „Strich" benutzt man auch nach Rössler, um festzustellen, ob eine zu untersuchende Legirung überhaupt Silber enthält. Man bringt auf das auf dem Probirsteine Abgeriebene einige Tropfen reine und starke Salpetersäure, und wenn der Strich ohne weissliche Trübung verschwunden, einen Tropfen Salzsäure, der käsiges Chlorsilber ausfällt, oder doch wenigstens eine Trübung (Opalisiren) hervorbringt. Blei kann auch eine Trübung verursachen, dieselbe verschwindet jedoch beim Zusatze von etwas Wasser. Siehe auch: Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legirungen S. 144. Silberarme Legirungen ($^{400}/_{1000}$ und darunter) werden mit dem 18—20fachen Gewichte Probirblei, 18—20 Bleischweren (in den Münzlaboratorien in Stücken, Kugeln oder Halb-

kugeln vorräthig gehalten) abgetrieben, Legirungen von annähernd $^{500}/_{1000}$ Theilen mit 16, 700 Th. mit 12, 800 mit 10, 900 mit 8 und 950 Th. und darüber Feingehalt mit 4 Bleischweren.

Hauptprobe. In den Münzlaboratorien werden die Proben in Muffeln ohne seitliche Durchbrechungen ausgeführt, weil in diesen die Silberverflüchtigung geringer. Man benutzt (wegen der besseren Temperaturregulirung) mit Vorliebe Gasöfen, z. B. den „Genfer Gasmuffelofen", Figur 38.

2—4 gut abgeäthmete, kleine Münzkapellen werden nach vorn gezogen, die Bleischweren aufgesetzt, der Ofen geschlossen, und wenn das Blei angetrieben ist, die in wenig Briefpapier oder Probirbleifolie zu einem „Skarnitzel" eingewickelte Legirung (gewöhnlich 0,5 g, bei Feingehalten über $^{800}/_{1000}$ auch wohl 1 g) mit der Kluft eingetragen und die Muffel wieder geschlossen.

Nachdem in etwa 2 Minuten die Legirung von Blei mit Silberkupfer entstanden und die Papierasche verschwunden ist, wird geöffnet und abgetrieben (siehe S. 124 u. f.). Anfangs kühlt man mit dem Kühleisen (Fig. 52 S. 125) oder durch ein T-förmiges Stück Gusseisen, welches man in die Nähe der betreffenden Kapellen schiebt. Allmählich bildet sich ein Glättrand, seltener Federglätte. Schliesslich erscheinen die Glättaugen ziemlich gross, dann treten die Regenbogenfarben auf und das Korn blickt. Die abgeblickten Proben werden zur langsamen Abkühlung und Vermeidung des Spratzens allmählich nach vorn gezogen und bald nach dem Erstarren (Einsinken der Oberfläche) herausgenommen. Darauf erfolgt das Ausstechen der Körner mit der Kornzange, seitliches Drücken, Abbürsten der Unterseite mit der Kornbürste, Auflegen auf eine schwarze Holzplatte mit Vertiefungen und Auswägen anf der Kornwage Ober- und Unterprobe zeigen Gewichtsdifferenzen (bis zu 3 Tausendtheilen) bei Feingehalten zwischen 980 und 725 Tausendtheilen, zwischen 400 und 200 Tausendtheilen erheblich grössere.

Ergab die mit $2 \times 0{,}5$ g Legirung ausgeführte Probe z. B. das Durchschnittsgewicht von 350 mg = 700 Tausendtheile, so wäre nach der oben erwähnten Korrektionstabelle der franz. Münz- und Medaillenkommission der zuzurechnende Verlust = 4,75 Tausendtheile, der wirkliche Gehalt der Legirung daher 704,75 Tausendtheile.

Diese Feinprobe wird jetzt allgemein nur noch als „Vorprobe" für die viel genauere maassanalytische Bestimmung nach dem Verfahren von Gay-Lussac (siehe dieses, S. 133 u. f.) ausgeführt. Für arme und stark verunreinigte Silberlegirungen des Handels dient sie auch jetzt noch vereinzelt als definitive Probe.

Nasse Proben für Silberlegirungen.

Von den nassen Proben sind die Chlornatriummethode von Gay-Lussac[1]) und die Rhodanammoniummethode von Volhard[2]) fast ausschliesslich in Anwendung.

Die weniger schnell auszuführende gewichtsanalytische Abscheidung des Chlorsilbers findet in der Praxis, wenn es sich nur um die Feststellung des Silbergehaltes handelt, nur ganz vereinzelt statt, z. B. (nach Kerl) in ostindischen Münzen, wo man wegen der vorherrschenden hohen Temperatur und der dadurch verursachten Eindunstung der Normallösungen diese nicht auf konstantem Wirkungswerthe erhalten kann.

Elektrolytische Abscheidungsmethoden haben sich bisher nicht eingeführt, weil sie keine besonderen Vorzüge besitzen.

I. Gay-Lussac's Chlornatriummethode[3]).

Diese Methode ist in allen Laboratorien der Münzstätten in Anwendung. Nach ihr wird das Silber aus der salpetersauren Auflösung der Legirung, welche etwas über 1000 mg reines Silber enthalten soll, zunächst mit einer nicht ganz hinreichenden Menge starker, reiner Chlornatriumlösung (100 ccm „Normalkochsalzlösung") in der Kälte als Chlorsilber gefällt, die Flüssigkeit durch Schütteln geklärt und das nun noch in Lösung befindliche Silber durch aufeinander folgende Zusätze von je 1 ccm einer 10fach schwächeren Kochsalzlösung („Zehntel-Normalkochsalzlösung") und jedesmal wiederholtes Klarschütteln zur vollständigen Ausfällung gebracht.

Ausführung der Methode.

Die nothwendigen Lösungen sind:

1. Normalkochsalzlösung. Sie wird hergestellt durch Auflösen von je 5,4202 g chemisch reinem Chlornatrium (von E. Merck, Darm-

---

[1]) Vollständiger Unterricht über das Verfahren Gay-Lussac's, Silber auf nassem Wege zu probiren, bearbeitet von J. Liebig. Braunschweig 1833.

Die Silberprobirmethode, chemisch untersucht von G. J. Mulder, aus dem Holländischen übersetzt von Dr. Grimm. Leipzig 1859.

[2]) Die Silbertitrirung mit Rhodanammonium u. s. w. Leipzig 1878. Vorher in der Berg- und Httm. Ztg. 1875, S. 83; 1876, S. 333 (Lindemann). Journ. f. pr. Chem. (2) 15, 191.

(L. Campredon bezeichnet diese Methode in seinem „Guide Pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur" als Methode Charpentier, der die „Grundzüge" des Verfahrens schon 1871 in den Comptes rendus de l'Académie des Sciences publicirt habe.)

[3]) Eine sehr ausführliche Beschreibung des Verfahrens findet sich in „Kerl, Metallurgische Probirkunst," II. Aufl., S. 335 u. f.

stadt zu beziehen) oder ganz farblos-durchsichtigem Krystallsteinsalz mit destillirtem Wasser von 15° C. zu je 1 Liter und Zusatz von 1 bis 2 ccm Wasser.

(Bei grösserem Bedarf stellt man sich 50 Liter (1 Ballon) auf einmal her und geht dabei von einer reinen, kaltgesättigten Kochsalzlösung aus, von der 100 ccm zwischen 10 und 20° C. 31,84 g Na Cl enthalten. Man befreit eine Auflösung des gewöhnlichen Kochsalzes von Gips und Chlormagnesium durch Behandlung mit Chlorbaryum und kohlensaurem Natron, filtrirt, kocht ein und krystallisirt das erhaltene Salz nochmals um.)

100 ccm dieser Lösung sollen nicht ganz 1000 mg Silber ausfällen können, damit das Fertigtitriren mit Zehntelkochsalzlösung vorgenommen werden kann.

Man bringt 5—10 Liter der so hergestellten Normallösung in eine unten seitlich tubulirte Flasche (nach Sire), die auf einem soliden Holzbocke steht und von der aus man die von Stas angegebene, genau 100 ccm fassende Pipette (Vereinfachung der Pipette von Gay-Lussac) mittels eines Gummischlauches füllt (Fig. 53).

2. Zehntelkochsalzlösung, durch Verdünnen von 100 ccm der Normallösung zu 1 Liter hergestellt.

3. Zehntelsilberlösung, erhalten durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in 6 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und Verdünnen zu 1 Liter.

Beide Zehntellösungen werden in Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt.

Der Silbergehalt der zu untersuchenden Legirung muss annähernd bekannt, durch eine Vorprobe auf trockenem Wege (siehe Münzprobe S. 132) oder durch Titration nach der Volhard'schen Methode (S. 138) vorher ermittelt worden sein.

In den in den Münzen selbst hergestellten Legirungen (aus Silber von genau bestimmtem Feingehalte und reinem Kupfer) kennt man bereits den Feingehalt der Legirung und kontrolirt ihn nur durch die Chlornatriummethode.

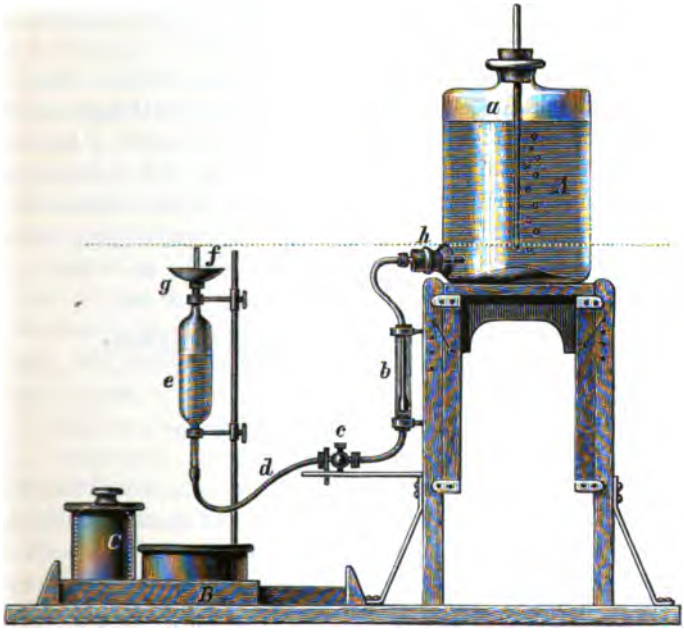
Zuerst stellt man den Titer oder Wirkungswerth der Normalkochsalzlösung, die möglichst genau 15° C. besitzen soll, mittels einer salpetersauren Auflösung von 1 g chemisch reinem Silber fest. Vollkommen reines Silber (Probesilber) kann man von der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M." beziehen, auch nach dem Verfahren von J. S. Stas[1]) durch Reduktion des Metalls aus ammoniakalischer Lösung

[1]) Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des reinen Silbers und die Methoden zu seiner Prüfung. Ztschr. f. analyt. Chemie 1867 S. 425.

durch schwefligsaures Ammon oder durch ammoniakalische Kupferoxydullösung u. s. w. selbst herstellen.

Die Silberschnitzel werden in einer starkwandigen, numerirten „Schüttelflasche“ von 200 ccm Inhalt, deren Wölbung scharf im rechten Winkel abgesetzt ist, mit 6 ccm reiner HNO_3 von 1,2 spec. Gew. unter allmählichem Erhitzen im Wasserbade gelöst, zur Austreibung der salpetrigen Säure noch $^1/_4$ Stunde darin gelassen, dann herausgenommen. Nachdem man die Säuredämpfe mit einer gebogenen Glasröhre aus der

Fig. 53.



erkalteten Flasche geblasen, stellt man sie in einer Blechhülse genau unter die mit Normalkochsalzlösung gefüllte und durch den oben aufgelegten Zeigefinger verschlossene Pipette (Pipette nach Stas, Fig. 53), lässt deren Inhalt in die Flasche fliessen, die man mit dem gleichfalls numerirten, gut eingeschliffenen Glasstopfen verschliesst, und schüttelt jetzt die Flasche 5 Minuten lang derart, dass der Inhalt heftig gegen die Wölbung der Flasche geschleudert wird. Man umfasst dabei die Blechhülse und drückt den Zeigefinger auf den Stopfen.

Das gut zusammengeballte Chlorsilber setzt sich schnell zu Boden; noch an der Wandung und am Stopfen Haftendes wird durch Neigen und Drehen der Flasche heruntergespült. In die vollkommen geklärte

Flüssigkeit lässt man nach 1—2 Minuten 1 ccm Zehntelnormalkochsalzlösung aus einer Pipette derart einfliessen, dass die Pipettenspitze innen am Flaschenhalse anliegt, und spült mit einigen Tropfen Wasser nach. Wenn noch Silber in Lösung, sieht man in der gegen das Licht gehaltenen Flasche obenauf eine milchige Trübung, die sich beim gelinden Umschwenken durch die ganze Flüssigkeit verbreitet.

Man markirt den verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Kochsalzlösung durch einen Kreidestrich an der mit der Flasche gleichnumerirten Abtheilung der kleinen Wandtafel, schüttelt klar, setzt wieder 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl-Lösung zu u. s. f., bis nach erneutem Zusatze keine Trübung mehr erfolgt. Der letzte, überschüssige ccm wird nicht markirt, der vorletzte nur halb gerechnet und der betreffende Strich durchkreuzt.

Gab z. B. der dritte Zusatz keine Trübung mehr, dann war der Verbrauch an Kochsalzlösung zur vollständigen Ausfällung von 1000 mg Silber = 100 ccm Normal-Na Cl (= 1000 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl) + 1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl, zusammen 1001,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl-Lösung (Titer der Lösung).

Wenn eine Legirung nach der als Vorprobe ausgeführten trockenen Probe (Münzprobe) unter Hinzurechnung des Kapellenzuges einen Feingehalt von 734 Tausentheilen (millièmes) besitzt, so ergiebt sich die Einwage für die nasse Probe aus folgender Proportion:

734 mg Ag sind in 1000 mg der Legirung,
1000 - - - - x - - -

$$x = \frac{1000 \times 1000}{734} = 1362 \text{ mg}$$

Man wägt 1363 mg ein, löst in 10—12 ccm chlorfreier Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und behandelt die Lösung genau wie beschrieben.

Der vierte ccm gebe keine Trübung mehr, der Verbrauch ist also 1000 + 2,5 = 1002,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl. Da 1 g Silber 1001,5 ccm erfordert, enthält die Einwage (1363 mg), also 1001 mg Silber, entsprechend einem Feingehalte von 734 Tausendtheilen.

Anmerkungen.

1. Apparat. Die sehr einfache und billige Pipette nach Stas ist ein vollkommener Ersatz für die Original-Gay-Lussac-Pipette mit Hähnen und Verschraubungen aus Feinsilber. Man schützt die Pipette gegen Staub und reinigt sie mit starker Natronlauge, wenn einzelne Tropfen der Normallösung beim Ausfliessen an der Wandung haften bleiben sollten ($^1/_{10}$ ccm der Normallösung = 1 mg Ag!). In den Münzlaboratorien benutzt man zum gleichzeitigen Einstellen mehrerer Flaschen in das kupferne Wasserbad einen besonderen Träger, zum gleichzeitigen Klarschütteln von 10—12 Proben einen mit 2 Handgriffen versehenen Schüttel-

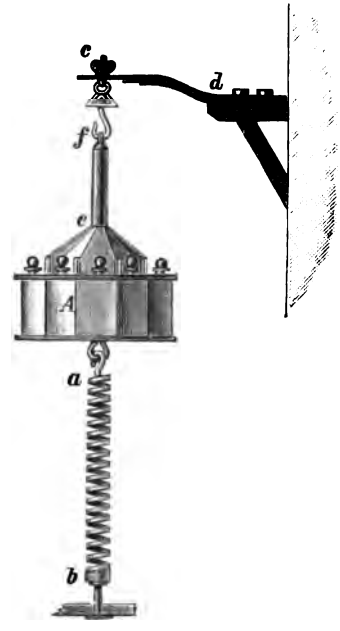
apparat, der an einem federnden Wandarme angehängt und durch eine Spiralfeder am Boden befestigt ist (Fig. 54).

Hierbei müssen die einzelnen Flaschen durch Holzkeile in den betreffenden Fächern festgeklemmt und die Glasstöpsel fest eingedreht werden.

2. Einfluss fremder Metalle etc.

Beim Auflösen der Legirung zurückbleibende schwarze Flocken können aus Gold, Platin, Kohlenstoff oder Schwefelsilber bestehen. Letzteres geht durch fortgesetztes Erwärmen und Zusatz von 1—2 ccm starker HNO_3 in Lösung. Eine Trübung durch Antimon wird durch Weinsäure beseitigt, die man auch bei Gegenwart von Wismuth zusetzt. Quecksilberhaltige Legirungen werden nach Debray in einem kleinen Graphit tiegel in der Muffel allmählich bis zum Schmelzen erhitzt, der König in HNO_3 gelöst u. s. w.

Fig. 54.



Blei und Zinn erfordern nach Kerl Auflösen des Probematerials in Schwefelsäure statt Salpetersäure; Spuren von Blei stören in der salpetersauren Lösung nicht.

3. Verhalten des Chlorsilbers.

Aus bekanntem Grunde darf der Chlorsilberniederschlag nicht der längeren Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden.

Nach Mulder's Untersuchungen ist Chlorsilber in der bei der Titration entstehenden Natriumnitratlösung etwas löslich, so dass bei der Ausfällung des Silbers mit der berechneten Menge Chlornatrium etwa 0,5 mg Silber als Chlorsilber in Lösung bleiben (Mulder's neutraler Punkt), also 0,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl-Lösung zu viel verbraucht werden, wenn davon bis zum vollständigen Verschwinden der Trübung zugesetzt wird. Der hierin liegende Fehler ist jedoch ohne Einfluss auf das Proberesultat, weil er in gleichem Maasse bei der Titerstellung mit reinem Silber und der Titration der Legirungslösung auftritt.

4. Genauigkeit der Probe.

Gewöhnlich wird der Feingehalt nur nach ganzen Tausendtheilen angegeben; sehr geübte Probirer können indessen die zuletzt auftretende

Trübung bis ± 0,1 mg schätzen, arbeiten auch wohl mit kleineren Zusätzen als je 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Na Cl-Lösung.

II. Volhard's Rhodanammoniummethode.

Dieses an Genauigkeit der Gay-Lussac-Methode ebenbürtige Verfahren beruht auf der Fällbarkeit des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine Lösung von Rhodanammonium $(NH_4)CNS$ oder Rhodankalium (KCNS) bei Gegenwart von Ferrisulfat als Indikator für das Reaktionsende.

Das käsige, wenig lichtempfindliche Rhodansilber ist in verdünnter und kalter Salpetersäure unlöslich; der geringste Ueberschuss des Fällungsmittels (Rhodanammonium) giebt sich durch bleibende Rothfärbung von Eisenrhodanid zu erkennen. In chemischen Laboratorien wird diese Methode mit Vorliebe ausgeführt, weil sie keinen besonderen Apparat verlangt.

Ausführung der Probe[1]).

Nothwendige Lösungen.

1. Rhodanammoniumlösung. Das Salz ist chemisch rein zu beziehen und geeigneter als Rhodankalium, welches häufig Chlor enthält. 7,5—8 g werden zu 1 Liter gelöst. Man bestimmt den Titer der Lösung durch Titration von 50 ccm der Silberlösung (2), in einem Becherglase mit 100—200 ccm Wasser verdünnt, nach Zusatz von 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung (chlorfrei!) bis zur bleibenden, schwach bräunlichrothen Färbung und verdünnt dann so weit, dass 1 ccm genau 0,010 g Silber ausfällt, was durch einige Titrationen kontrolirt wird.

Durch Verdünnen von 100 ccm dieser Lösung zu 1 Liter stellt man sich die Zehntel-Rhodanammoniumlösung (1 ccm = 0,001 g Ag) her, welche zur Beendigung der Titrationen benutzt wird. Der Titer dieser Lösungen ändert sich nicht.

2. Silberlösung. 10 g chemisch reines Silber (Probesilber, siehe S. 134) werden unter Vermeidung von Verlust durch Verspritzen in einem langhalsigen Kolben in 160 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) gelöst, die salpetrige Säure vollkommen ausgetrieben und die Lösung nach dem Erkalten zu 1 Liter verdünnt. 1 ccm enthält dann genau 0,010 g Silber.

3. Eine kaltgesättigte und chlorfreie Lösung von Eisenalaun, von der 5 ccm bei allen Titrationen zugesetzt werden.

Dadurch etwa entstehende Gelblichfärbung der Lösung wird durch Zusatz von wenig farbloser HNO_3 beseitigt.

Von Legirungen löst man 0,5—1 g in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase mit 10—20 ccm HNO_3 (1,2) durch Erwärmen

[1]) R. Fresenius, Quant. chem. Analyse II. Aufl. Bd. 2 S. 465 u. f.

auf dem Sandbade auf und wartet, bis die Dämpfe von N_2O_3 und N_2O_4 verschwunden sind. Dann wird das Uhrglas und die Wandung des Glases mit destillirtem Wasser abgespült, 100—150 ccm Wasser und 5 ccm Eisenalaunlösung zugesetzt, ein Blatt weisses Papier untergelegt und wie bei der Titerstellung titrirt.

Wenn gegen Ende der Titration die Eisenchloridfärbung beim flotten Umrühren nur langsam verschwindet wird, mit Zehntel-Rhodanlösung fertig titrirt.

Die Volhard'sche Methode giebt sehr gute Resultate. Bei ihrer Ausführung benutze man nur Messkolben, Pipetten und Büretten, die auf ihre Richtigkeit besonders geprüft oder geaicht sind (siehe Bd. I S. 39 u. f.).

Anmerkungen.

Die Lösungen werden kalt titrirt, Salpetersäure stört nicht, wohl aber salpetrige Säure, die vorher fortgekocht wird.

Ein Goldgehalt der Probe (z. B. in Blicksilber, Brandsilber) giebt sich beim Auflösen von in HNO_3 zu erkennen; das dunkelbraune oder schwarze Pulver wird durch Dekantiren mit heissem Wasser ausgewaschen, in einem Tiegelchen gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen (siehe Güldisch-Probe S. 163).

Bei einem höheren Kupfergehalte der Legirung (über 70 %) ist die Endreaktion schlecht zu erkennen. In diesem Falle setzt man zu der stark gefärbten Lösung eine genau abgemessene Quantität der Silberlösung (oben 2) oder man wägt eine entsprechende Menge Feinsilber hinzu, dass dann das Verhältniss $Cu : Ag = 7 : 3$ nicht übersteigt.

Quecksilber muss durch vorhergehendes Glühen aus der Legirung entfernt werden.

Palladium lässt den Silbergehalt zu hoch finden.

Arsen, Antimon, Zinn, Zink, Kadmium, Blei und Wismuth beeinträchtigen die Titration nicht, Kobalt und Nickel stören durch die Färbung ihrer salpetersauren Lösung in gleicher Weise wie ein hoher Kupfergehalt in der Legirung.

A. E. Knorr[1]) empfiehlt als Feinsilberprobe eine Kombination der Methoden von Gay-Lussac und Volhard, Fällung der Hauptmenge des Silbers durch Kochsalzlösung und Titration des Restes mit Rhodanammonium.

III. Gewichtsanalytische Abscheidung des Silbers.

Die Ausfällung des Silbers als Chlorsilber ist schon S. 129 besprochen worden. Es sei hier ein gewichtsanalytisches Verfahren beschrieben, nach welchem das Silber (auch bei sehr geringen Ge-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 19, S. 814—816.

Gehalten) mit grosser Schärfe als Jodsilber abgeschieden wird. Das von R. Benedikt und L. Gans[1]) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Silbers in seinen Legirungen mit Blei wird von Hampe[2]) nach sorgfältiger Prüfung angelegentlich empfohlen.

Das Verfahren ist folgendes: „Man löst eine dem Silbergehalte des Bleies angemessene Menge (10 g bis einige hundert g) der Legirung in verdünnter chlorfreier Salpetersäure bezw. unter Zusatz von Weinsäure, wenn die Legirung Antimon enthält. Die Menge der Salpetersäure ist am besten so berechnet, dass ungefähr 10 ccm im Ueberschusse sind. Die stark (auf 300 ccm bis einige Liter) verdünnte, klare, event. filtrirte Lösung wird dann mit einer zur vollständigen Ausfällung des Silbers mehr als hinreichenden, aber nicht zu grossen Menge Jodkaliumlösung versetzt und gut bedeckt erhitzt. Das Jodblei löst sich, zersetzt sich dann mit der Salpetersäure und Jod beginnt zu entweichen. Man dampft so weit ein, bis letzteres völlig entfernt ist und die Flüssigkeit farblos erscheint. Dann filtrirt man das Jodsilber ab und wägt es aus. Dasselbe kann auch leicht in Chlorsilber übergeführt und als solches bestimmt werden."

Benedikt untersuchte silberarme Bleie, deren Silbergehalte im Hampe'schen Laboratorium (Clausthal) auf trockenem Wege mit möglichster Genauigkeit zu 0,003 % und 0,0006 % ermittelt waren. Er fand unter Anwendung von 147 g bezw. 239 g Substanz nach seiner Methode die Silbergehalte zu 0,0034 % und 0,00054 %.

Hampe kontrolirte das Verfahren noch besonders durch Ausfällung kleiner Mengen von Silber bei Gegenwart von sehr viel chemisch reinem Bleinitrat (320 g $Pb N_2 O_6$, 1 mg Ag als $Ag NO_3$, 2 Liter Wasser, 10 ccm $H NO_3$, gefällt mit 0,5 g Jodkalium in wässriger Lösung. Resultat 0,98 mg statt 1,0 mg!)

Zur Prüfung von Probirblei, Glätte und Bleiweiss, die bei der Ausführung trockener Silberproben verwendet werden sollen, ist dies Verfahren besonders geeignet.

Untersuchung von Barrensilber. (Blicksilber, Brandsilber, Feinsilber, Cementsilber). Eine vollständige Analyse wird selten ausgeführt. Man bestimmt gewöhnlich das beim Auflösen einer grösseren Quantität (10 g und darüber) in reiner Salpetersäure zurückbleibende Gold (siehe Gold S. 163), in einem Theile der Lösung das Silber (nach Gay-Lussac, Volhard oder durch Gewichtsanalyse) und prüft ausserdem auf Verunreinigungen, namentlich auf Wismuth, von dem schon ein sehr ge-

[1]) Chem. Ztg. 1892, 16, S. 4 und 12.
[2]) Chem. Ztg. 1894, 18, No. 97.

ringer Gehalt die mit dem betr. Silber hergestellten Legirungen (z. B. Münzlegirungen) ausserordentlich spröde und brüchig macht.

Bei der qualitativen Prüfung durch Auflösen einiger g in reiner Salpetersäure geben sich Antimon und Zinn durch eine weissliche Trübung zu erkennen, Kupfer giebt beim Uebersättigen der geklärten Lösung mit Ammoniak Blaufärbung, Blei und Wismuth fallen hierbei als Hydroxyde nieder.

Platin und Platinmetalle sind fast immer, meist nur in Spuren, vorhanden. Man scheidet sie durch längeres Schmelzen des durch Eindampfen der geklärten Lösung in einer Porzellanschale erhaltenen Silbernitrats ab. Palladium hat H. Rössler vielfach in Blicksilber angetroffen, bestimmbare Mengen färben die salpetersaure Lösung gelblich.

Schwefel bestimmt man durch Erhitzen einer grösseren Einwage (Spähne auf langem Porzellanschiffchen im Rohre aus Kaliglas) im Chlorstrome, Auffangen der verflüchtigten Chlorverbindungen in einer Vorlage mit salzsaurem Wasser und Fällung des Schwefels als Baryumsulfat. Nach diesem Verfahren lassen sich auch Wismuth, Zinn, Arsen und Antimon vom Silber durch Verflüchtigung der Chloride trennen; Kupfer, Blei und Eisen bleiben z. Th. beim Chlorsilber, z. Th. im kälteren Theile des Glasrohres hinter dem Schiffchen zurück.

Selen ist von H. Rössler und H. Debray im Silber nachgewiesen worden. Zur quantitativen Bestimmung werden nach Debray ca. 100 g Silber in HNO_3 vom spec. Gew. 1,3 gelöst, von ausgeschiedenem Golde dekantirt, aus der verdünnten Lösung das Silber durch Salzsäure gefällt, das Filtrat bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Ueberführung der Selensäure in selenige Säure $^1/_4$ Stunde hindurch mit Salzsäure gekocht, durch Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure das Selen als rothes Pulver abgeschieden, auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, das Filter 3—4 Stunden im Luftbade bei 100° getrocknet und zuletzt zwischen Uhrgläsern mit Klemme gewogen.

Bestimmung des Silbers in Versilberungsflüssigkeiten (Silberbädern). Solche Bäder pflegen im Liter 4—20 g Silber (als Silberkaliumcyanid) und 10—50 g Cyankalium zu enthalten, ausserdem cyansaures Kali, kohlensaures Kali, Chlorkalium, wenig Kupfer, Zink und Nickel als Verunreinigungen. Kadmium wird jetzt ziemlich häufig (als Kadmiumkaliumcyanid) den Bädern zugesetzt, weil die damit hergestellte Versilberung weniger leicht anläuft als der reine Silberniederschlag.

10 ccm werden unter einem Abzuge in einer bedeckten Porzellanschale mit 10 ccm Salzsäure übergossen, die Schale $^1/_4$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, das Uhrglas abgenommen und abgespritzt und der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade bis zur Trockne ab-

gedampft. Hierbei giebt sich ein geringer Kupfergehalt durch Braunfärbung der Salzmasse zu erkennen (wasserfreies Kupferchlorid). Man digerirt den Rückstand mit 25 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit schwach salpetersaurem Wasser aus, trocknet das Filter im Luftbade, verkohlt es im Rose'schen Tiegel, wobei schon viel Chlorsilber reducirt wird, glüht 5—10 Minuten stark im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome und verascht dann die Papierkohle.

Das im Filtrate vom Chlorsilber enthaltene Kupfer, gewöhnlich einige mg, kann man durch Schwefelwasserstoff fällen, den Niederschlag (Cu S) auf einem kleinen Filter sammeln, mit Wasser auswaschen, dem 1 Tropfen H_2SO_4 und einige ccm H_2S-Wasser zugesetzt sind, trocknen und im Porzellantiegel durch Rösten (zuletzt über der grossen Bunsenflamme) in Kupferoxyd überführen. $CuO \times 0{,}79849 = Cu$.

Bei Anwesenheit von Kadmium fallen beide Metalle als Sulfide nieder; man wäscht den Niederschlag aus, spritzt ihn vom Filter in eine Porzellanschale und kocht 5—10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure (1 Säure : 5 Wasser), wobei sich das Schwefelkadmium vollkommen löst[1]). Das dann auf dem Filter bleibende Schwefelkupfer behandelt man wie oben; das Kadmium wird aus der stark verdünnten schwefelsauren Lösung als CdS gefällt, auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und dann ($^1/_2$ Stunde später) zwischen Uhrgläsern mit Klemme gewogen. $CdS \times 0{,}77778 = Cd$. (Siehe „Kadmium".)

Den Cyankaliumgehalt der Bäder ermittelt man am schnellsten durch Titration nach Liebig mit Silberlösung (Bd. I, S. 485).

Wiedergewinnung des Silbers aus Chlorsilber und Rhodansilber. Chlorsilber wird mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, durch Dekantiren mit Flusswasser vollständig ausgewaschen, scharf getrocknet, mit der Hälfte seines Gewichtes kalcinirter Soda und $^1/_8$ des Gewichtes Salpeter gemischt, die Mischung in mehreren Portionen in einen im Windofen stehenden, geräumigen und feuerfesten Tiegel eingetragen, bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen, die Schlacke abgegossen und das Metall entweder in eine angewärmte eiserne Barrenform oder zur Gewinnung von Granalien im dünnen Strahl in bewegtes Wasser gegossen. Der Barren wird mit heisser, verdünnter Schwefelsäure gereinigt.

In der Pariser Münze schmilzt man 100 Th. Chlorsilber mit 70 Th. Kreide und 4 Th. Holzkohlenpulver (Kerl, Metallurgische Probirkunst, II. Aufl.). Vorhergehende Reduktion des Chlorsilbers durch Einlegen massiver Zinkstücke und Uebergiessen mit schwach schwefelsaurem

[1]) A. W. Hofmann's Methode.

Wasser, Auswaschen u. s. w. ist weniger zu empfehlen, weil fast jedes Zink bleihaltig ist (Spuren bis 1,5 % und darüber) und solches das schwammige Silber verunreinigt.

Pfeiffer[1]) stellt reines Silber durch elektrolytische Zerlegung von Chlorsilber in der Thonzelle her: Ein Streifen Platinblech ist in einer Thonzelle von gut ausgewaschenem Chlorsilber umgeben, das mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet ist. Die Thonzelle und der dieselbe umgebende massive und amalgamirte Zinkcylinder stehen in einem Batterieglase in verdünnter Schwefelsäure, Zink und Platin sind leitend verbunden. Nach der Reduktion wird das schwammige Silber anhaltend ausgewaschen und kann dann eingeschmolzen oder auch sofort auf Höllenstein verarbeitet werden.

Fig. 55.

Fast genau dasselbe Verfahren hat Přiwoznik schon 1879[2]) beschrieben, der statt des Platinblechs (Pfeiffer) 2 Silberblechstreifen anwendet. Nach ihm bringt man in die 27 cm hohe und 8,5 cm weite Thonzelle *c* schwach schwefelsaures Wasser und stellt zwei massive Zinkstäbe (oder eine starke Zinkplatte) hinein, die durch Kupferdrähte mit zwei 12 cm breiten Silberblechstreifen *b* verbunden sind. Letztere tauchen in das die Thonzelle in dem Batterieglase (32 cm hoch, 22 cm weit) umgebende, mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 1:10) übergossene Chlorsilber, welches ca. 1 kg Silber enthält. Die Zinkstücke werden öfter gereinigt. Fig. 55 zeigt den Apparat von Přiwoznik.

Nach diesem galvanischen Verfahren stellt man sich in den Münzen zu Wien, Sidney, Melbourne u. a. aus den bei der Goldscheidung durch Quartation (siehe diese S. 157) in grossen Quantitäten sich ansammelnden Silbernitratlösungen wieder reines Silber, Probesilber, her.

Rhodansilber wird nach v. Jüptner durch Kochen mit dem 3—5fachen Volumen Salzsäure und tropfenweise zugesetzter Salpetersäure (bis die anfangs auftretende rothe Färbung verschwunden) in Chlor-

[1]) Chemiker-Ztg. 1898, S. 775.

[2]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen. 1879, S. 418. Balling, Fortschritte im Probirwesen. 1887, S. 18 u. 19.

silber übergeführt, dieses ausgewaschen, getrocknet und wie oben behandelt.

Unterscheidung des Silbers von silberähnlichen Legirungen. Nach Rössler prüft man den Strich, das auf dem Probirsteine Abgeriebene, durch Behandlung mit 1 Tropfen Salpetersäure und Zusatz einer minimalen Menge Salzsäure zur entstandenen Lösung (Seite 131).

Silberähnliche Legirungen, verdächtige Münzen etc. werden durch Abseifen gereinigt und auf einer angefeuchteten Stelle mit einem Höllensteinstifte (in Hartgummifassung im Handel vorkommend) gerieben, wobei auf Legirungen unedler Metalle sofort ein tiefschwarzer Fleck entsteht. Dies Verfahren wird von Kassenbeamten vielfach angewendet.

Silberne und versilberte Gegenstände überziehen sich nach dem Betupfen mit einer kaltgesättigten Lösung von Kaliumbichromat in Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) sofort mit einem kirschrothen Fleck von Silberchromat, der sich nicht abspülen lässt. Hält man den Gegenstand für versilbert, so schabt man an irgend einer Stelle die oberste Schicht ab und prüft das blossgelegte Metall, welches gewöhnlich eine sehr abweichende Farbe besitzt, ebenfalls mit der Chromsäurelösung. Auf Neusilber, Messing, Tombak etc. entsteht der rothe Fleck nicht.

Selbst sehr schwache Versilberung erkennt man nach R. Finkener durch Betupfen einer mit Alkohol und Aether gereinigten (bezw. von einem Lacküberzuge befreiten) Stelle des Gegenstandes mit einer etwa $1\frac{1}{2}$procentigen Lösung von gelbem Schwefelnatrium, die man durch 10 Minuten langes Kochen einer Auflösung von 30 g krystallisirtem Schwefelnatrium in 10 ccm Wasser mit Zusatz von 4,2 g Schwefelblumen und Verdünnen zu einem Liter hergestellt hat. Nach 10 Minuten spült man die betupfte Stelle mit Wasser ab.

Silber giebt sich durch einen ganz gleichmässigen und stahlgrauen Fleck zu erkennen, silberähnliche Legirungen zeigen höchstens am Rande des Tropfens einen dunkelgefärbten Ring.

Da verquicktes Kupfer (selten vorkommend) sich bei dieser Prüfung nahezu wie Silber verhält, thut man gut, den betreffenden Gegenstand vorher mässig zu erhitzen und dadurch etwa vorhandenes Quecksilber zu verflüchtigen.

Gold.

Gediegenes Gold, alle goldhaltigen Erze und Hüttenprodukte, die meisten Goldlegirungen und die Abfälle von der Verarbeitung derselben pflegen auch Silber in sehr schwankenden Verhältnissen zu enthalten. Gewöhnlich erhält man daher bei der Untersuchung dieser Substanzen beide Edelmetalle in einer Legirung vereinigt, welche der Scheidung zu unterwerfen ist.

Das Probiren der Erze etc. auf trockenem Wege ist mit wenigen Ausnahmen identisch mit dem Verfahren der trockenen Silberprobe: Ansieden oder Tiegelschmelzung und Kupellation des erhaltenen Werkbleikönigs (siehe Silberproben für Erze S. 115 u. f.). In manchen Fällen wird der nasse Weg mit dem trockenen kombinirt.

Legirungen werden nie auf trockenem Wege allein untersucht. Wegen des hohen Werthes des Goldes und des entsprechenden Einflusses der Probedifferenzen ist besondere Sorgfalt auf die Entnahme richtiger Durchschnittsproben zu verwenden. Dies wird vielfach dadurch erschwert, dass das Gold in den Erzen am häufigsten als gediegenes Metall und sehr ungleichmässig vertheilt vorkommt. Dasselbe trifft für die Abfälle von der Verarbeitung der Goldlegirungen (Krätzen) zu, welche häufig Gegenstand der Untersuchung sind. Auch Barren von Goldlegirungen sind nicht von besonders gleichmässiger Beschaffenheit.

Die wichtigsten **Golderze** sind:

Gediegen Gold, mit 0,16—38 % Silber (Elektrum), gewöhnlich etwas Kupfer und Eisen enthaltend.

Goldamalgam und Goldsilberamalgam, bis 39,5 % Gold bezw. 36,6 % Gold und 5,0 % Silber enthaltend.

Palladiumgold, mit 86 % Gold, 4,1 % Silber und 9,8 % Palladium.

Rhodiumgold mit 57—66 % Gold und 43—34 % Rhodium.

Wismuthgold, mit 64,5 % Goldgehalt.

Am häufigsten ist das Gold durch Tellur vererzt; solche Erze finden sich namentlich in Siebenbürgen, Colorado und Westaustralien.

Hierher gehören:

Petzit ($x\ Ag_2Te + Au_2Te$) mit 3,3—25,6 % Gold und 59,6—40,8 % Silber.

Schrifterz (Sylvanit), Krennerit, Calavarit ($x\ AuTe_2 + AgTe_2$) mit 26,5—40,6 % Gold und 11,3—2,24 % Silber.

Weisstellur mit 24,9—29,6 % Gold, 2,7—14,6 % Silber und 2,5 bis 19,5 % Blei.

Blättererz (Nagyagit) mit 5,9—7,6 % Gold und 57,2—60,5 % Blei.

Tellursilber (Hessit) Ag_2Te führt häufig einen Goldgehalt.

Ein geringer Goldgehalt findet sich in vielen Schwefelkiesen, Kupferkiesen, Arsenkiesen und Arsenikalkiesen etc. So enthalten z. B. Kupfererze vom Rammelsberg 1 Zweimillionstel, Fahluner Kupferkies 1 Millionstel Gold.

Proben für Erze.

Trockene Proben.

Da der einzuschlagende Weg sehr abhängig von der Erzbeschaffenheit ist, empfiehlt es sich, diese zunächst durch Vorproben auf mechanischem und chemischem Wege zu ermitteln.

Besonders bewährt haben sich einfache Schlämmvorrichtungen: der hölzerne Sichertrog (Fig. 56 u. 57), die Batea (eiserne oder hölzerne Schüssel. Fig. 58) und auch flache Porzellanteller.

Fig. 56.

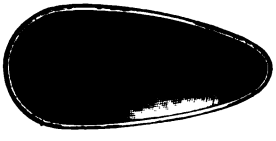


Fig. 57.

Fig. 58.

Das sehr fein zerkleinerte Material wird auf dem Sichertroge mit Wasser aufgerührt, die Trübe vorsichtig abgegossen, so dass der Rückstand einen dünnen Schlamm bildet. Dann giebt man dem horizontal gehaltenen Sichertroge schwache Stösse in der Längsrichtung und gleichzeitige seitliche Bewegungen, ähnlich denen, welche der Stossherd bei der Aufbereitung der Erze erleidet. Nach kurzer Zeit haben sich die einzelnen Erzbestandtheile nach dem spec. Gew. in Streifen neben einander gelagert. Nahezu in gleicher Weise arbeitet man mit dem Porzellanteller.

Durch Beseitigung des anscheinend metallfreien Waschproduktes, Aufgeben neuen Probematerials und Wiederholen der Procedur kann man eine Anreicherung der specifisch-schweren Partikel bewirken. Nicht immer ist unter diesen eine äusserste Zone von mehr oder weniger fein vertheiltem Gold mit Sicherheit zu erkennen, da manche Erze (z. B.

Transvaalkonglomerate) das meiste Gold in äusserst feiner Vertheilung (mikroskopisch kleinen Blättchen) enthalten, von dem beim „Sichern" viel mit dem feinsten Gesteinsschlamme fortgeht.

Sehr deutlich erkennt man aber andere, begleitende Erze, wie Schwefelkies etc., von denen man kleine Mengen mit dem Löthrohre näher untersucht. Auf Tellurgold und ähnliche Telluride (siehe oben Golderze) ist hierbei mit besonderer Sorgfalt zu prüfen; sie können im zerkleinerten Zustande leicht für Arsenkies oder Arsenikalkies gehalten werden. Die Telluride geben beim schwachen Erwärmen mit 1 ccm konc. Schwefelsäure im Reagensglase eine kirschrothe Lösung; diese Färbung verschwindet beim stärkeren Erhitzen.

Hat man z. B. Tellur nachgewiesen, so ist dadurch der Weg für die Behandlung der Probe gegeben. Solche Erze müssen der Tiegelschmelzung unterworfen werden, weil bei der Ansiedeprobe hohe Goldverluste durch Verflüchtigung mit dem Tellur stattfinden.

Schwefelkiesreiche (pyritische) Erze werden auf Röstscherben oder Röstkästen ausgebreitet in der Muffel bei mässiger Hitze abgeröstet und dann entweder im Tiegel (mit Glätte etc.) verschmolzen oder auf dem Ansiedescherben mit Blei angesotten.

Bei der Benutzung der Batea (siehe Fig. 58 S. 146) entfernt man die specifisch leichten Bestandtheile aus dem zerkleinerten Erze durch Drehen und seitliches Neigen; das Schwere bildet einen Schweif im unteren Theile der Schüssel.

Von den Goldwäschern wird beim Arbeiten mit der Schüssel gewöhnlich etwas Quecksilber zur Ansammlung des Freigoldes und etwas Soda zugesetzt.

a) Ansiedeprobe.

Hierfür gilt im Allgemeinen das unter „Silber" S. 115 u. f. über diese Probe Gesagte. Sie eignet sich besonders für goldreiche Erze ohne Tellurgehalt, goldführenden Zinnstein[1]), alle bleihaltigen oder kupferreichen Erze und Hüttenprodukte und für Krätzen[2]) (Metallabgänge), die frei von kohligen Substanzen sind.

Ueber die anzuwendenden Mengen von Probirblei und Borax siehe S. 117; goldhaltiger Zinnstein z. B. erfordert sein 30faches Gewicht Probirblei und 25 % Borax.

Im Verlaufe der Ansiedeprobe ist man meistens genöthigt zu „koncentriren", d. h. die Werkbleikönige von mehreren Proben ver-

[1]) Berg- u. Httm. Ztg. 1886, S. 173 (Gold in australischem Seifenzinn. Pufahl u. Baerwald).

[2]) Berg- u. Httm. Ztg. 1886, S. 441 (A. Görz, Ueber Probiren von Gekrätzen u. s. w.).

einigt zu verschlacken u. s. w., um schliesslich bei der Kupellation ein wägbares Edelmetallkorn (wenn möglich nicht unter 0,05 g schwer) zu erhalten.

b) Tiegelprobe (siehe „Silber" S. 119 u. f.).

Sie ist für sehr viele goldhaltige Substanzen geeignet, in den Vereinigten Staaten, Mexiko und Südamerika besonders beliebt, gestattet grössere Einwagen (bis zu mehreren hundert g) und verringert dadurch den Einfluss, welchen die unregelmässige Vertheilung des Goldes in der Probesubstanz auf das Resultat besitzt.

Das Schmelzen geschieht in glattwandigen Tiegeln oder Tuten im gewöhnlichen Windofen oder einem solchen, der mit Gas-, Ligroin- oder Petroleumdämpfen befeuert wird (Oefen von Perrot, Rössler, Hoskins u. A.). Näheres über die Beschickung (Fluss- und Reduktionsmittel, Glätte, Bleiweiss, Kornblei etc.) findet sich unter Silberproben S. 119 u. f.

Nach Weill[1]) wird die Tiegelprobe in den Vereinigten Staaten vielfach im Muffelofen, wegen der gleichmässigeren Erhitzung der Probirgefässe, ausgeführt. 6—8 Tiegel werden in die Muffel gestellt, Einwage 20—100 g.

Nach Mitchel beträgt die Einwage für reiche Erze mit 5—10 Unzen (155,5—311 g) Goldgehalt pro amerikanische Tonne (= 2000 pounds avoirdupois) 1 Probirtonne (29,166 g), für sehr arme Erze 2—4 Probirtonnen und sehr reiche eine halbe Probirtonne. Eine erprobte Beschickung ist: Zu 1 Probirtonne Erz 1 Probirtonne Soda, 5 Glätte, 1 Boraxglas und Kochsalzdecke.

Man schmilzt bei langsam gesteigerter Hitze (durch den Fuchsschieber regulirt) im Windofen ein; wenn die Schmelze ruhig fliesst, giebt man 2—3mal je 60 g Glätte, gemischt mit 2 g Kohlenstaub, in den Tiegel und feuert zuletzt stärker. Den aus dem Ofen genommenen Tiegel stösst man einmal auf und lässt ihn erkalten, oder man giesst den Inhalt in eine angewärmte eiserne Form oder einen „Einguss" (Fig 46 und 47 S. 122), um den Tiegel noch 5—6mal für gleichartige Proben zu benutzen.

Schlacken vom Verschmelzen sehr reicher Erze durch die Tiegelprobe werden mit 20—30 g Glätte, 10—12 g Kohlenpulver und etwas Soda eingeschmolzen, der Werkbleikönig kupellirt.

Die vorerwähnte amerikanische Probireinheit, die „Probirtonne" (29,166 g = 29 166 mg) steht in einer sehr einfachen Beziehung zur

[1]) L'Or, propriétés physiques et chimiques, gisements, extraction, applications, dosage par Leopold Weill, Ingénieur des Mines, Paris, J. B. Baillière et fils, 1896. (Ein höchst empfehlenswerthes Buch!)

amerikanischen Tonne. Die „Tonne avoirdupois“ enthält nämlich genau 29 166 Unzen. Wiegt daher ein bei der Probe erhaltenes Edelmetallkörnchen 1 mg, erhalten aus einer Einwage von 1 Probirtonne Erz, so enthält danach das untersuchte Erz eine Unze pro Tonne; bei einer Einwage von $^1/_5$ Probirtonne entspricht 1 mg Korngewicht = einem Gehalte von 5 Unzen pro Tonne u. s. w.

Man wägt nach amerikanischem Verfahren das Erz nach Probirtonnen und Theilen davon ein, die Edelmetallkörnchen nach dem g-Gewichte aus und zwar bis 0,1 bezw. 0,1—0,05 mg genau.

Die in England und Kanada übliche Probirtonne (32,666 g) steht in demselben Verhältnisse (wie die amerikanische Probirtonne zur Tonne) zur englischen oder schweren Tonne, die 32 666 Unzen enthält. 1 mg Gold aus einer Probirtonne (von 32,666 g) entspricht also wieder einem Goldgehalte im Erz von 1 Unze in der Tonne (englisch).

Erze mit höherem Gehalte an Schwefel, Arsen oder Antimon werden vorher geröstet und die Röstung unter Einmischen von Holzkohlenpulver wiederholt. Man benutzt hierzu flache, thönerne Röstscherben oder Röstschalen (Frankfurter Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. — Kgl. sächsische Chamotte-Fabrik, Muldener Hütte bei Freiberg i. S.), oder aus Schwarzblech gefertigte flache Kästen, die mit Thon oder Röthel überzogen sind. Zur Vermeidung von Goldverlusten darf die Rösttemperatur nur sehr allmählich gesteigert werden. Der Vorsteher des Hamburgischen Staatshüttenlaboratoriums, Herr W. Witter[1]), konstatirte durch sehr zahlreiche Versuche, dass so behandelte kiesige Erze keine Goldverluste beim Rösten erlitten. Nach demselben sind Erze mit geringen Gehalten von Tellur oder Quecksilber ebenso vorsichtig, zunächst längere Zeit bei ganz niedriger und dann erst bei gesteigerter Temperatur zu rösten.

Beim Verschmelzen des Röstrückstandes von Pyriten setzt man eine reichliche Menge Kohlenstaub zur Reduktion des Fe_2O_3 zu FeO zu und verschlackt dieses durch reichlich zugesetzten Borax und pulverisirtes Glas. Hat man nur wenig Kohlenpulver in solchem Falle zugesetzt, so findet keine Reduktion von Blei aus der zugesetzten Glätte oder dem Bleiweiss statt. Man streut nach dem Eintritt des ruhigen Fliessens etwas mit Kohle und „Fluss“ gemischte Glätte in den Tiegel, um etwa noch in der Schlacke schwebende Metallpartikelchen niederzureissen. Nach den Erfahrungen des Herrn W. Witter empfiehlt es sich nicht, mehr als 200 g Probesubstanz auf einmal zu verschmelzen; man erhält sonst eine geringere Ausbeute, als wenn mehrfach je 100 g der Tiegelschmelzung unterworfen werden.

[1]) Freundliche Privatmittheilung des Herrn W. Witter, Hamburg.

c) **Das Abtreiben des güldischen Bleies** (siehe „Silber" S. 123 u. f.).

Bleikönige von Tiegelproben mit fest anhaftender Schlacke werden zur Beseitigung derselben kurze Zeit auf Ansiedescherben oxydirend geschmolzen, entschlackt und abgebürstet. Spröde, unreine Werkbleikönige werden mit reichlichem Probebleizusatze (doppeltes Gewicht) verschlackt und dann erst abgetrieben.

Beim Abtreiben güldischen Bleies ist gegen Ende höhere Temperatur (1050—1100° C.) zu geben, als dies bei Silberproben nothwendig; Federglätte soll gegen Ende des Abtreibens wieder verschwinden. Goldreiche Körnchen spratzen nicht.

Nachweisbare Goldverluste entstehen beim Abtreiben goldreicher Werkbleie durch Kapellenzug. Zur Wiedergewinnung des Goldes aus der Kapellenmasse wird dieselbe, getrennt von der nicht mit Glätte durchtränkten Knochenasche, in folgender Weise behandelt: 100 Th. Kapellenpulver werden mit 75 Th. Flussspath, 75 Th. Sand, 100 Th. Soda, 50 Th. Borax, 50 Th. Glätte und 4 Th. Holzkohlenpulver im Tiegel geschmolzen und der erhaltene Bleikönig abgetrieben.

d) Die Scheidung.

Nach dem Auswägen auf der Kornwage werden die Körnchen der Scheidung mittelst Salpetersäure (oder koncentrirter H_2SO_4) unterworfen; diese ist stets vorzunehmen, da selbst eigentliche Golderze immer Silber enthalten. Eine vollkommene Scheidung wird nur erreicht, wenn Gold und Silber im Verhältnisse 1 : 2,5 oder 1 : 3 und darüber legirt sind.

Legirungen von 40 Th. Gold und 60 Th. Silber sind weiss, von Silber durch Ansehen nicht zu unterscheiden; eine Legirung von 70 Gold und 30 Silber ist blass-messinggelb.

Ein weisses Korn plattet man auf einer blanken Ambosplatte mit einem nur für diesen Zweck benutzten Hammer aus, übergiesst es in einem kleinen Porzellantiegel oder Schälchen (Meissener Glühschälchen) mit einigen ccm reiner, chlorfreier Salpetersäure (1,2—1,3 spec. Gew.), bedeckt mit einem Uhrglase und kocht. Wenn das ausgeplattete Korn hierbei zerfällt und Gold sich als schwarzbraunes Pulver abscheidet, war für die Scheidung mehr als hinreichend Silber vorhanden. Man kocht bis zum Verschwinden der gelben Dämpfe von salpetriger Säure, giesst die saure Lösung vorsichtig in eine Porzellanschale ab, dekantirt mehrfach mit ausgekochtem, heissem Wasser, trocknet den Tiegel oder das Schälchen auf dem Wasserbade und erhitzt zuletzt über der Flamme allmählich bis zum Glühen. Hierbei wird das Pulver goldgelb, schwindet stark und bekommt etwas Zusammenhang. Nach dem Erkalten

bringt man es direkt auf die Waageschale oder wägt es auf einem tarirten Uhrglase.

Das im Körnchen enthalten gewesene Silber ergiebt sich aus der Differenz. Ein weisses Korn, das sich bei der Behandlung mit Salpetersäure bräunt und nur oberflächlich angegriffen wird, enthält nicht die zur Scheidung hinreichende Menge Silber. Man spült es ab, trocknet es durch Erhitzen, wickelt es mit dem doppelten oder dreifachen Gewicht Probesilber (in kleinen Stücken anzuwenden) in etwas Bleifolie, setzt das möglichst kleine „Skarnitzel" auf eine abgeäthmete Kapelle und treibt ab, was in wenigen Minuten beendet ist; ebenso verfährt man mit gelblichen oder gelben Körnchen, die jedoch garnicht erst mit Salpetersäure behandelt werden.

Noch einfacher ist direktes Zusammenschmelzen des Kornes mit dem „Quartationssilber" in einer kleinen Vertiefung einer Holzkohle vor dem Löthrohre. Das darauf ausgeplattete Korn wird wie oben mit Salpetersäure gekocht u. s. w. Will man mit Schwefelsäure (konc. H_2SO_4) scheiden, wobei dichteres, gelbes Gold erhalten wird, so ist wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats ein zweites Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen; hierbei kann jedoch Platin und eine Spur Blei im Gold zurückbleiben, während kleine Mengen von Platin beim Auskochen der Legirung mit Salpetersäure sich mit dem Silber auflösen. Ueber die Löslichkeit von Silber-Platin-Legirungen siehe S. 162.

Von Silberproben (Erzproben) herrührende Körnchen werden gewöhnlich in grösserer Zahl gemeinschaftlich in einem auf dem Goldscheidestative stehenden Goldkochkolben (siehe Röllchenprobe S. 157 u. f.) mit Salpetersäure ausgekocht, das zurückbleibende Gold nach dem wiederholten Dekantiren mit heissem, destillirtem Wasser in einem kleinen, glattwandigen Thontiegel (Goldtiegel) gesammelt und wie bei der „Güldischprobe" für goldhaltiges Silber (siehe S. 163) weiter behandelt.

Wenn Gold und Silber im Verhältnisse $1 : 2\frac{1}{2}$—3 im Korn bezw. dem ausgeplatteten Korn enthalten sind, findet durch zweimaliges Auskochen mit Salpetersäure eine vollkommene Scheidung statt und das Korn behält seine ursprüngliche Form bei. Natürlich besitzt das sehr poröse Gold nur geringen Zusammenhang, bietet aber den Vortheil, dass beim Auswaschen durch Dekantiren (oder Auskochen mit destillirtem Wasser) und beim Ansammeln im Goldtiegelchen weniger leicht Verluste entstehen, als bei staubförmig zurückgebliebenem Golde.

Für Erzsucher (prospectors) ist die quantitative Plattner'sche Löthrohrprobe[1]) (Goldprobe) von besonderer Wichtigkeit. Sie be-

[1]) Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohre. VI. Auflage, bearb. von Prof. Dr. Kolbeck. Leipzig, J. A. Barth. 1897.

steht in einer Tiegelprobe oder Ansiedeprobe, Koncentriren und Abtreiben des Werkbleies. Da hierbei nur minimale Mengen Probesubstanz (je 100 mg) angewendet werden können, wird dieselbe durch Waschen mit der Batea oder auf dem Sichertroge (siehe S. 146) vorher möglichst angereichert. Die winzigen Goldkörnchen werden mit dem Plattner'schen Maassstabe (Plattner'sche Lehre) gemessen. Aus dem Plattner'schen Verfahren ist neuerdings das in grösserem Maassstabe auszuführende von Dr. Georg Koenig[1]) von der Michigan-Bergschule hervorgegangen, der in seinem „neuen Gold- und Silberprobirofen ohne Muffel" mit gutem Erfolge Erze probirt. Der mit einem Hoskins (Gasolin-)-Brenner geheizte kleine Ofen dient für Tiegelschmelzungen, Ansieden und Abtreiben. Nach den Angaben des Erfinders ist der Verlauf der Proben 4—6 mal rascher als in der Muffel, die Verluste durch Kapellenzug sind nicht grösser als beim gewöhnlichen Abtreiben.

Kombinirte trockene und nasse Proben für Erze.

Plattner's Chlorationsverfahren.

Nach Plattner behandelt man goldarme Quarze und vollkommen abgeröstete (todtgeröstete) kiesige Erze in Quantitäten bis zu 500 g im schwach angefeuchteten Zustande etwa 1 Stunde hindurch mit salzsäurefreiem Chlor in einem hohen, unten seitlich tubulirten Glascylinder, laugt das entstandene Goldchlorid mit heissem Wasser aus, kocht das freie Chlor fort, fällt das Gold durch Erwärmen mit Eisenvitriol und etwas Salzsäure, sammelt es auf einem Filter, das man nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel verascht, tränkt Gold und Filterasche mit 5 g Probirblei auf einem Ansiedescherben ein und kupellirt das güldische Blei.

In dem betreffenden Glascylinder ist unten eine Schicht von grobzerstossenem Quarz (oder Porzellanscherben etc.) anzubringen, darüber (als Filter dienend) etwas feineres Quarzpulver und obenauf das locker eingefüllte und schwach angefeuchtete Erz. Das gereinigte Chlor wird von unten, durch den Tubus, während 1 Stunde im langsamen Strome eingeleitet.

Im Erz enthaltenes Silber umhüllt als Chlorsilber Goldpartikelchen und schützt sie vor der Einwirkung des Chlors. Balling[2]) erhielt aus

---

[1]) Einen ausführlichen Bericht (mit 2 Abbildungen des Ofens) über den im Februar 1898 in Atlantic City gehaltenen Vortrag des Erfinders brachte die Berg- und Hüttenm. Ztg. 1898, S. 335 u. f.

[2]) Carl A. M. Balling, Probirkunde. Braunschweig. Vieweg & Sohn. 1879, S. 347.

solchen (siebenbürgischen) Erzen, trotz wiederholter abwechselnder Behandlung mit heisser Kochsalzlösung und Chlorgas, nur bis zu 92% des thatsächlichen Goldgehaltes.

Verfasser erhielt mit solchen Erzen bessere Resultate nach dem S. 127 beschriebenen, kombinirten nassen und trockenen Verfahren für Silbererze mit Goldgehalt. Im Uebrigen giebt das Plattner'sche Verfahren vorzügliche Resultate.

Sonstige Goldextraktionsmethoden.

Zur Ermittelung der für die Goldgewinnung im Grossen geeigneten Methode behandelt man nach Dr. Rob. Goering[1]) von oxydischen bezw. todtgerösteten Erzen 100—500 g mit Wasser durchfeuchtetes Probemehl in einer starken, gut verschliessbaren Flasche mit 7—35 g frischem Chlorkalk und 30—150 ccm gewöhnlicher Salzsäure oder mit gesättigtem Bromwasser, schüttelt die mit einem dicken Tuche umwickelte Flasche wiederholt, lässt sie über Nacht stehen, filtrirt und bestimmt das in Lösung gegangene und das im Rückstande verbliebene Gold nach bekannten Methoden.

Die Versuche werden gleichzeitig mit rohen und gerösteten Erzen von verschiedenen Korngrössen angestellt.

In ganz analoger Weise prüft man, ob das Erz durch wässrige Cyankaliumlösung extrahirt werden kann. Man lässt stärkere resp. schwache Cyankaliumlösungen kürzere resp. längere Zeit einwirken, filtrirt, bringt die Lösung mit Zusatz reiner Glätte auf dem Wasserbade zur Trockne, verschmilzt die Masse mit gewöhnlichem Fluss im Tiegel auf Werkblei und kupellirt dasselbe. Abdampfen der Cyangold-Cyankaliumlösung in einem Schälchen aus Probirbleiblech, Trocknen, Tiegelschmelzung u. s. w. ist weniger zu empfehlen. Die gelaugten Rückstände werden ebenfalls probirt.

Nachweis geringer Goldmengen. Nach Skey schüttelt man das todtgeröstete Erz mit alkoholischer Jodlösung, lässt die Lösung von einigen Streifen schwedischen Filtrirpapiers aufsaugen, trocknet und verascht das Papier. Ein Goldgehalt lässt sich an der Purpurfarbe der Asche erkennen.

Behandlung mit Bromwasser, Koncentriren der Lösung durch Eindampfen und Zusatz von etwas Zinnchlorür, wodurch Goldpurpur gefällt wird, ist ebenfalls ein scharfer Nachweis.

Die kolorimetrische Goldprobe von Carnot[2]) beruht auf

---

[1]) Freundliche Privatmittheilung des Herrn Dr. Rob. Goering (Homestake Assay Office, Dakotah) vom Januar 1890.

[2]) Weill, l'Or 1896, S. 378. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1896, S. 215.

dem Auftreten einer rosenrothen bis purpurrothen Färbung in einer schwach salzsauren, goldhaltigen Lösung, die ausserdem etwas Arsensäure und Eisenchlorür enthält, beim Hinzufügen von etwas Zinkstaub. Man benutzt Musterflüssigkeiten, deren Goldgehalt zwischen 1 mg in 100 und 1 mg in 1000 ccm liegt. Nähere Angaben über diese Methode und seine kolorimetrische Zinnchlorürmethode macht F. K. Rose[1]) in seinem ausgezeichneten Werke über die Metallurgie des Goldes.

Auch V. Schmelck[2]) (vom Chemiker-Verein zu Christiania) benutzt das Verhalten von Goldlösungen zu Zinnchlorür zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung minimalster Goldmengen.

Nach Mayençon[3]) ist der elektrolytische Nachweis, Abscheidung des Goldes auf einem Platindrahte, ausserordentlich scharf.

Gold in Goldbädern für galvanische Vergoldung. In Goldbädern, welche ausser Kalium-Goldcyanür viel Cyankalium enthalten, bestimmt man den Goldgehalt in folgender Weise: 50 ccm werden in einer geräumigen ($^1/_2$ Liter haltenden), mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale unter dem Digestorium (!) mit 30 ccm gewöhnlicher 25%-iger Salzsäure versetzt, die Schale anfangs bedeckt auf dem Wasserbade erwärmt, nach 10 Minuten das Uhrglas abgenommen, eingedampft bis auf ca. 20 ccm, 5 g Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zugesetzt, noch $^1/_4$ Stunde erwärmt, mit 100 ccm Wasser aufgenommen, durch ein starkes (oder doppeltes) Filter filtrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, das an der Schale Haftende mit etwas feuchtem Fliesspapier losgerieben und auf das Filter gebracht, das Filter getrocknet, im Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit 5 g Kornblei eingetränkt, das güldische Blei kupellirt. Wenn das erhaltene Goldkorn nicht sattgelb gefärbt ist, etwas Silber enthält, ist es nach S. 150 zu scheiden.

Statt den schwarzen „Goldpurpur" zu verbleien, kann man ihn auch nach dem starken Glühen im Porzellantiegel mit 5 ccm Salzsäure und 0,5 ccm Salpetersäure (anfangs mit einem Uhrglase bedeckt) auf dem Wasserbade erwärmen, die Lösung abdampfen, mit salzsaurem Wasser aufnehmen, abfiltriren und (wegen des meist vorhandenen Kupfers) das Gold mit Eisenvitriol, nicht mit Oxalsäure, ausfällen. Man filtrirt durch ein doppeltes aschenfreies Filter, wäscht aus, trocknet, verascht im Porzellantiegel und wägt das reine Gold.

Den Cyankaliumgehalt der Bäder bestimmt man nach Bd. I S. 485 durch Titration, oder man verdünnt 1 ccm mit 20 ccm Wasser, setzt

---

[1]) The Metallurgy of Gold by T. Kirke Rose. London, Ch. Griffin & Co. 1898, S. 27 und S. 458. Berg- und Hüttenm. Ztg. 1893, S. 110.

[2]) Chemiker-Ztg. 1898, S. 271.

[3]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1887, S. 403.

Silbernitratlösung im Ueberschusse zu (0,1—0,2 g Silber enthaltend), rührt um, versetzt mit 5 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.) und lässt einige Stunden stehen. Dann wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter mit Inhalt im Porzellantiegel erhitzt, die Filterkohle verascht, schliesslich stark geglüht und das goldhaltige Silber gewogen. Man bringt das in 1 ccm des Bades enthaltene Gold in Abzug. $Ag \times 0{,}603 = K\,Cy$.

Gewöhnlich enthalten die Goldbäder 1—3 g Gold und 5—20 g Cyankalium in 1 Liter. Wenn Goldchlorid statt des Cyandoppelsalzes zur Herstellung des Bades diente, fällt diese K Cy-Bestimmung etwas zu hoch aus, weil Chlorsilber in den Cyansilberniederschlag geht.

Gold und Platin lassen sich nach Silva[1]) aus Lösungen, welche ausserdem die Chloride von Zinn, Antimon und Arsen enthalten, durch Uebersättigen mit Natronlauge, Zusatz von Chloralhydrat und Erwärmen rein und metallisch ausfällen.

Goldlegirungen.

Gegenstand der Untersuchung sind hauptsächlich hochhaltiges, „bankfähiges" Gold mit wenig Silber, Kupfer, event. auch Platinmetallen, Legirungen von Gold und Kupfer (Münzlegirungen), Gold und Silber, Gold mit Silber und Kupfer. Ausserdem Amalgame, goldhaltiges Platin und Goldplatinlegirungen (siehe Platin S. 170), goldhaltiges Blei, Wismuth und Antimon.

Scheidung mittelst Salpetersäure. Quartation mit Silber.

Aus Erzproben erhaltene Edelmetallkörnchen werden nach dem S. 150 beschriebenen Verfahren geschieden. Auch Goldlegirungen (Gold mit Silber und Kupfer) scheidet man allgemein durch Salpetersäure.

Ist das Gold mit viel Silber legirt (güldisches Silber), oder enthält die Legirung ausserdem viel Kupfer oder sonstige unedle Metalle, so bleibt das Gold bei der Behandlung der Legirung mit heisser Salpetersäure als Pulver, Staubgold, zurück (siehe Güldischprobe S. 163).

In goldreichen Legirungen ermittelt man den annähernden Goldgehalt durch Vorproben, stellt sich dann eine Goldsilberlegirung her, in der Gold und Silber im Verhältnisse 1 : 2,5 oder 1 : 3 enthalten sind (daher die Bezeichnung „Quartation" oder „Scheidung durch die Quart"),

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1889, S. 701.

walzt daraus einen Blechstreifen, den man zu einem Röllchen oder einer Locke lose zusammenrollt, kocht diese im Goldscheidekolben mit reiner Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Silbers, kocht das poröse Gold mit destillirtem Wasser aus, bringt es in einen kleinen und glattwandigen Thontiegel, trocknet, glüht und wägt das reine Gold.

Wenn der Goldgehalt in der (selbst hergestellten) Legirung bekannt ist und nur kontrolirt werden soll, wie in den Goldkupfermünzlegirungen, wird die Silbergoldlegirung für die Quartation durch direktes Abtreiben mit der berechneten Menge Silber und dem nöthigen Gewichte Probirblei auf der Münzkapelle im Muffelofen hergestellt.

Vorproben.

a) Für kupferfreie Legirungen.

Strichprobe. Man vergleicht den Strich der Legirung auf dem Probirsteine mit dem von Streichnadeln von bekanntem Feingehalte.

Starke Salpetersäure darf den Strich nicht vollständig auflösen, es muss Gold zurückbleiben (Unterschied von goldähnlichen Legirungen).

Oder man vergleicht die Farbe des aus der ursprünglichen Gold-Silber-Kupferlegirung durch Abtreiben mit Probirblei erhaltenen Gold-Silberkornes (siehe b, kupferhaltige Legirungen) mit der von selbsthergestellten Musterkörnern aus Gold-Silberlegirungen von 600, 700, 800, 900 und 1000 Tausendstel Goldgehalt, die in weissem Karton eingebettet und von einem schwarzen Rande umzogen sind.

Zu solchem Vergleiche dienen auch nach Goldschmidt[1]) Plättchen von Gold-Silberlegirungen, welche in grösserer Zahl (mit allmählich steigendem Goldgehalte) auf einer Porzellanplatte aufgeklebt sind.

In einer Legirung mit 56 % Silber ist der Goldgehalt nicht mehr durch die Farbe zu erkennen, sie ist weiss; 2 % Silber ändern die tiefgelbe Goldfarbe schon in messinggelb um.

Tiefgelbe Legirungen erfordern das $2\frac{1}{2}$—3fache, hellgelbe das Doppelte und weisse das gleiche Gewicht Silberzusatz oder Quartationssilber. Schätzt man z. B. durch den Vergleich mit den Musterkörnern den Goldgehalt der Legirung als zwischen 7 und 800 Tausendstel liegend, so ergiebt sich die für die gewöhnliche Einwage (250 mg) nöthige Menge Quartationssilber aus Folgendem: Zwischen 7 und 8 liegend wird als 7 gerechnet. Demnach sind in 250 mg der Legirung $0{,}7 \times 250 =$ 175 mg Gold und 75 mg Silber enthalten. 175 mg Gold erfordern $3 \times 175 = 525$ mg Quartationssilber, 75 mg Silber sind schon in der

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 17, 142 und Berg- u. Httm. Ztg. 1878, S. 208.

Legirung enthalten und werden in Abzug gebracht, sind also 450 mg Probesilber einzuwägen und mit der Legirung abzutreiben.

Sollte die Schätzung zu niedrig ausgefallen sein, die Legirung genau 800 Tausendtheile Gold enthalten, so würde selbst in diesem Falle die Einwage von 450 mg Quartationssilber noch zur vollkommenen Scheidung ausreichen, da Gold und Silber dann im Verhältnisse $200 : (450 + 50) = 1 : 2{,}5$ stehen.

Man wendet jetzt allgemein das $2^1/_2$fache Gewicht an Quartationssilber an.

Aus weissen Legirungen mit nicht erkennbarem Goldgehalte, die man mit dem gleichen Gewichte Silber legirt hat, erhält man nur dann zusammenhängendes Gold bei der Quartation, wenn der Goldgehalt der Legirung nicht erheblich unter 500 Tausendstel beträgt. Andernfalls bleibt pulveriges Gold zurück, das mehr Sorgfalt beim Dekantiren und Ansammeln verlangt.

b) Für kupferhaltige Legirungen.

Für silberfreie Legirungen ist die Strichprobe, der Vergleich mit Nadeln aus Gold-Kupferlegirungen mit bekanntem Feingehalte anwendbar. Schon geringe Gehalte von Silber, Zink etc. in der Gold-Kupferlegirung beeinflussen aber die Farbe der Legirung sehr erheblich.

Die gewöhnliche Vorprobe besteht in einem Abtreiben von 100 bis 250 mg der Legirung mit dem 16—32fachen Gewichte Probirblei (je nach der Höhe des Kupfergehaltes) auf der Münzkapelle wie bei der Silberfeinprobe S. 132, jedoch bei etwas höherer Temperatur, weil Kupfer bei Gegenwart von Gold schwerer vollkommen oxydirt wird. Aus dem Gewichtsverluste ergiebt sich der Gehalt an Kupfer und sonstigen unedlen Metallen; durch Vergleichen des Kornes mit den Musterkörnern ermittelt man (wie oben) die Menge des Quartationssilbers, welches bei der Hauptprobe zusammen mit der Legirung abgetrieben wird.

Die Hauptprobe oder Röllchenprobe[1]).

(Nach dem Wiener Münzvertrage von 1857.)

Diese besonders von Kandelhardt ausgebildete Methode setzt die annähernde Bestimmung des Gold-, Silber-, Kupfergehaltes durch die Vorprobe voraus.

Von den ausgeplatteten Granalien oder Aushieben (Ober- und Unterprobe von Barren) wägt man auf der Münzwage zweimal genau je 250 mg ab, dazu das Quartationssilber in der berechneten Menge,

[1]) Kerl, Metallurgische Probirkunst, II. Aufl., S. 367—382.

macht daraus mit Briefpapier oder Probirbleifolie 2 möglichst kleine Skarnitzel, legt diese und dazu die nöthigen Bleischweren (in Form von Kugeln oder Halbkugeln) auf ein kleines Probenblech und geht damit an den starkgeheizten Münzofen, in dem abgeäthmete Münzkapellen in grösserer Anzahl stehen.

Man stellt 2 Kapellen in der Mitte der Muffel neben einander, trägt das Blei ein, lässt dasselbe in der geschlossenen Muffel antreiben, setzt dann vorsichtig die Skarnitzel ein, schliesst, öffnet nach dem Antreiben und verfährt ganz wie bei der Silberfeinprobe. Federglätte soll nicht auftreten. Des höheren Schmelzpunktes des Goldes wegen muss stärkere Hitze als für Silberproben angewendet werden.

Das Innehalten der „richtigen" Temperatur beim Abtreiben ist von grossem Einflusse auf den Ausfall der Proben.

James Prinsep, Oberwardein der Münze zu Benares, verwendete schon 1828 Legirungen aus Silbergold und Goldplatin zur Kontrole der Ofentemperatur. Erst seit der in den letzten Jahren erfolgten Einführung des thermoelektrischen Pyrometers von Le Chatelier[1]) konnten durch exakte Versuche „Normaltemperaturen" für das Probiren der Goldlegirungen von verschiedenen Feingehalten ermittelt werden.

T. Kirke Rose von der Königlichen Münze zu London, Verfasser der Metallurgy of Gold, hat hierüber zuerst umfassende Versuche ausgeführt und darüber[2]) im Journ. Chem. Soc. 1893, S. 707 berichtet. Nach ihm soll die mittlere Temperatur der Muffel beim Abtreiben 1060—1065° C. betragen; je 5° C. darüber bedingen einen Goldverlust von 0,01 pro mille.

Neuerdings hat sich W. Witter[3]), Hamburg, eingehend mit Untersuchungen betreffend den Einfluss der Temperatur auf die Genauigkeit der Goldprobe beschäftigt. Er ermittelte als geeignetste Temperatur für das Abtreiben von Münzgold (900 Gold, 100 Kupfer) 930° C., reines Gold 950—960° und Gold mit geringem Platingehalte 1000—1010° C.

Die abgeblickten Proben werden nach vorn gezogen und nach dem Erstarren der Legirung, wobei ein schwaches Einsinken der Wölbung auftritt, herausgenommen. Man sticht die Körner mit der Kornzange aus, bürstet sie unten ab und wiederholt dies unter abwechselndem starken seitlichen Drücken der Körner mit der Kornzange, bis die Unterseite vollständig von Kapellenmasse befreit ist.

Hierauf folgt das Ausplatten auf dem Amboss mit dem polirten

---

[1]) Von der bekannten Platinfirma Heraeus in Hanau und von Keiser & Schmidt, Berlin, Johannisstr. für 300 Mk. zu beziehen; beschrieben Bd. I S. 173 ff.

[2]) Siehe auch Berg- u. Httm. Ztg. 1894, S. 16 und Rose, Metallurgy of Gold, London 1898, S. 472 u. f.

[3]) Chemiker-Zeitung 1899, No. 49.

Stahlhammer, Ausglühen des ausgeplatteten Korns auf einem flachen Thonscherben in der Muffel bis zur Rothgluth, Strecken durch Auswalzen, wobei keine Kantenrisse auftreten dürfen, Ausglühen der Lamelle, Stempeln mit Zahlen, Zusammenrollen über einen dicken Glasstab und Lockern des festaufgerollten Löckchens.

Bei einer Einwage von 250 mg Barrengold und 562,5 mg Quartationssilber, abgetrieben mit 4 g Blei (Berliner Münze) hat die Lamelle ca. 25 mm Länge, 12 mm Breite und 0,5 mm Dicke.

Fig. 59.

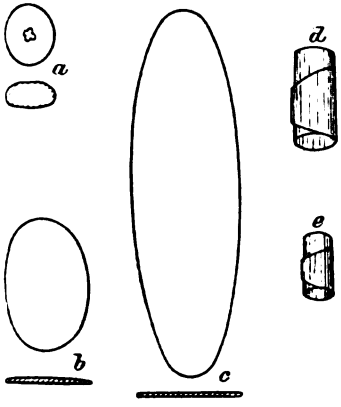


Fig. 60.

Die nebenstehenden Abbildungen 59a, b, c, d, e (aus Rose, Met. of Gold, III. Edit. S. 475) stellen Korn, Lamelle, Röllchen und geglühtes Goldröllchen in natürlicher Grösse dar, erhalten aus der in der Londoner Münze üblichen Einwage von 500 mg Gold u. s. w.

Die so vorbereiteten Röllchen werden nunmehr, jedes für sich oder auch 2 zusammen, im Goldkochkolben mit Salpetersäure ausgekocht.

Solche langgestreckten Kolben aus gut gekühltem Kaliglase (oder Jenenser Glas) sind etwa 200 mm lang, in der Bauchung 50 mm und am Ende des Halses 20 mm weit. Sie werden mit 20 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), die vollkommen frei von Chlor, salpetriger Säure und Selensäure ist, beschickt, auf einem Goldscheidestativ (Fig. 60) über einem Kranzbrenner nahezu bis zum Sieden der

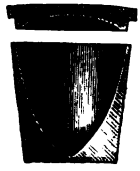
Salpetersäure erhitzt, die Röllchen eingetragen, dann wird gekocht und das Kochen noch 10 Minuten nach dem Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure fortgesetzt.

Man nimmt dann die Kolben mit einer federnden, mit Kork gefütterten Holzklemme von dem Stativ, giesst die saure Silberlösung vorsichtig in ein Porzellangefäss ab, dekantirt einmal mit heissem, destillirtem Wasser, giesst ca. 20 ccm heisse, reine Salpetersäure (1,3 spec. Gew.) hinein und kocht damit 15—20 Minuten, um noch im Gold enthaltenes Silber möglichst vollständig in Lösung zu bringen; dies gelingt bis auf einen Rückhalt von 0,1—0,14 %. Zur Vermeidung des „Stossens" der sich koncentrirenden Salpetersäure giebt man beim zweiten Auskochen ein Stückchen Holzkohle, eine verkohlte Erbse oder ein verkohltes Pfefferkorn in den Kolben.

Es wird wieder dekantirt und dies zweimal mit heissem, destillirtem Wasser wiederholt, wobei man den schräg gehaltenen Kolben aus einer Glaskanne mit langem Halse jedesmal bis oben füllt.

Alsdann füllt man den Kolben nochmals mit heissem Wasser, stülpt einen kleinen, glattwandigen Goldglühtiegel (Fig. 61) darüber und kippt langsam um. Das sehr zerbrechliche dunkelbraune Goldröllchen sinkt in den Tiegel; man lüftet den Kolben allmählich, wobei Luftblasen für das ausfliessende Wasser in den Kolben treten, zieht ihn nach der Seite fort und lässt das Wasser in ein Becherglas fliessen. Aus dem Tiegel giesst man schnell möglichst viel Wasser ab, entfernt den Rest durch einen Streifen Fliesspapier, ohne dabei das Gold zu berühren, bedeckt den Tiegel, trocknet ihn 5 Minuten vorn an der Muffel und erhitzt ihn dann in der Muffel selbst in 1—2 Minuten zur hellen Rothgluth. Hierdurch schrumpft das Gold etwa auf $^1/_3$ des Volumens des ausgekochten Röllchens zusammen, wird goldgelb, metallischglänzend und bekommt Zusammenhang. Die aufgestempelte Zahl ist deutlich zu erkennen. Man schüttet die Röllchen in halbkugelförmige Porzellanschälchen und wägt sie bis auf 0,1 bezw. 0,5 mg genau aus. Von Ober- und Unterprobe wird der Durchschnittsgehalt als Gehalt des betreffenden Barrens angenommen.

Fig. 61.



Zum gleichzeitigen Auskochen einer grossen Anzahl (bis 100 Stück) von Proben dient in den englischen Münzen, der Berliner Münze u. a. m. der sehr praktische Platinapparat der Londoner Platinfirma Johnson, Mathey & Co. (siehe Kerl, Metallurgische Probirkunst, II. Aufl., S. 374).

Die Röllchenprobe giebt nach Rose bei sorgfältiger Ausführung ein so genaues Resultat, dass die unvermeidlichen Fehler ± 0,02 pro 1000 nicht übersteigen; dies wird auch durch die sehr sorgfältigen

Untersuchungen von W. Witter[1]) bestätigt. Es gleicht der ständige Silberrückhalt von 1,2—1,4 pro mille in den Röllchen die unvermeidlichen Goldverluste durch Kapellenzug und Verflüchtigung ziemlich genau aus.

Um grössere Goldverluste (entstanden durch zu heisses Abtreiben, Auflösung von Gold etc.) sofort zu erkennen, macht man nicht selten Gegenproben (Checkproben) mit ganz reinem Gold, das man mit ebenso viel Silber und Probirblei wie die Probe selbst und gleichzeitig mit derselben abtreibt u. s. w.

Solches „Probegold" wurde in der Londoner Münze von Roberts-Austen[2]) nach folgendem Verfahren hergestellt: Von sehr hochhaltigem Golde herrührende Löckchen wurden in Königswasser gelöst, der Ueberschuss davon durch Abdampfen entfernt und Platin durch Zusatz von Chlorkalium und Alkohol zur koncentrirten Lösung ausgefällt. Die abfiltrirte Goldlösung wurde nach starkem Verdünnen mit destillirtem Wasser (15 g Gold in 4,5 Liter Flüssigkeit) zur Abscheidung des Chlorsilbers 3 Wochen stehen gelassen, abgehebert, das Gold aus 45 Litern Lösung innerhalb 4 Tage durch vielfache kleine Zusätze reiner Oxalsäure und mässiges Erwärmen als schwammiges Metall abgeschieden, wiederholt mit Salzsäure, destillirtem Wasser und Ammoniak digerirt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Thontiegel mit Kaliumbisulfat und Borax geschmolzen und in eine Steinform gegossen.

Eine wesentliche Verbesserung der Münzprobe rührt vom Münzwardein Bock[3]) in Hamburg her. Er vermeidet die mit Goldverlusten verbundene Kupellation, indem er die Probe hochhaltigen „bankfähigen" Goldes in einem kleinen Graphittiegel mit dem nöthigen Silber legirt, das Korn ausplattet, nochmals einschmilzt, das dann hergestellte Röllchen in gewöhnlicher Weise zweimal mit Salpetersäure auskocht und den geringen Silberrückhalt elektrolytisch, unter Benutzung sehr verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 von 1,2 spec. Gew.: 5 Vol. aqua) als Elektrolyten, durch 10 Minuten lange Einwirkung eines Stromes von höchstens 1 Ampère pro qcm, bezogen auf die negative Elektrode, eine Platinschale, in Lösung bringt.

Die Prüfung dieses Verfahrens im Hamburgischen Staatshüttenlaboratorium (durch Witter & Bock) gab vorzügliche Resultate. Leider eignet es sich nicht für sprödes Gold, das sich auch in der Legirung

[1]) W. Witter, Beiträge zur Untersuchung des Goldes. Chemiker-Ztg. 1899, 23, No. 49.

[2]) Vierter Jahresbericht der Londoner Münze, 1873, S. 46.

[3]) Chemiker-Ztg. 1897, S. 973 u. 1898 S. 358 (Bock); Chemiker-Ztg. 1899, No. 49 (Witter).

mit Silber gewöhnlich weder strecken noch walzen lässt, dagegen ist es sehr brauchbar für geschmeidiges Gold und geschmeidige Gold-Silber-Kupferlegirungen.

Einfluss der Platinmetalle auf die Münzprobe.

Platin und Platinmetalle sind im Münzgolde häufig enthalten und recht unerwünscht; Gold mit einem höheren Gehalte davon wird nicht von den „Münzen" gekauft.

Geringe Mengen Platin im Golde geben sich beim Abtreiben ohne Zusatz von Silber an der rauhen, krystallinischen Oberfläche der Kornes, ein grösserer Platingehalt durch graue Farbe des Kornes zu erkennen. Man trennt das Platin vom Gold durch Kupelliren des aus der Probe erhaltenen Röllchens mit dem achtfachen Gewichte Silber und Blei, Auskochen mit HNO_3, Wägen des Staubgoldes, Wiederholen des Legirens mit Silber, Auskochens u. s. w., bis Gold von konstantem Gewicht erhalten wird[1]).

Nach Přiwoznik[2]) geht Platin bis zu 2 % vom Goldgewicht mit dem Silber in die salpetersaure, farblose Lösung, die durch Spuren von Palladium weingelb, durch mehr davon bräunlich bis rothbraun gefärbt wird.

Beim direkten Abtreiben mit dem Zusatze von Quartationssilber geben sich nach Přiwoznik selbst 20 % Platin nicht an der Beschaffenheit des Kornes zu erkennen, wohl aber am Aussehen des aus einer solchen Legirung erhaltenen fertigen Goldröllchens.

Nach John Spiller[3]) ist heisse Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 das beste Lösungsmittel für Platinsilber; sie löst mit dem Silber 0,75 bis 1,25 % Platin auf. Schwache Säure (1,2 spec. Gew.) löst nur 0,25 % Platin; stärkste Säure ist ungeeignet, veranlasst Abscheidung von Platinschwarz.

Palladium kann nach Přiwoznik keine Veranlassung zu groben Fehlern bei Goldproben geben, da sich selbst eine Legirung aus 102 Theilen Palladium und 1250 Theilen Silber in starker Salpetersäure vollkommen und mit rothbrauner Farbe auflöst.

Iridium im Gold giebt beim Abtreiben (mit Silber und Blei) rauhe, schwarzgefleckte Körner, aus welchen rauhe, blasige, dunkelgrau bis schwarz gefleckte Goldröllchen erfolgen, welche in den aufgeplatzten Blasen Iridium erkennen lassen.

---

[1]) Cl. Winkler, Löslichkeit von Platinsilber in Salpetersäure. Ztschr. f. analyt. Chemie 1874, S. 369.

[2]) Přiwoznik, Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Goldinquartationsproben erzielbaren Resultate. Berg- u. Httm. Ztg. 1895, S. 325.

[3]) J. Spiller, Chemical Society, Mai 1897. Chemiker-Ztg. 1897, S. 477.

Iridium und Osmiumiridium werden gewöhnlich in den Scheideanstalten vor dem Affiniren (mit Schwefelsäure) des mit dem doppelten bis dreifachen Gewichte Silber legirten Goldes dadurch aus der Legirung entfernt, dass man sie nach dem Umrühren $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden im Tiegel stehen lässt. Iridium und Osmiumiridium gehen auf den Boden.

Rhodium lässt den Goldgehalt zu hoch finden. Iridium und Rhodium bleiben fast vollständig ungelöst, wenn man die betreffenden Goldröllchen mit Königswasser behandelt.

Ruthenium giebt dem abgetriebenen Korne grosse Neigung zum Spratzen. Nach dem Erkalten ist es an den nicht gespratzten Stellen grauschwarz angelaufen und blau und grün schillernd.

Osmium geht als Ueberosmiumsäure beim Abtreiben fort.

Güldisch - Probe oder Staubprobe für Gold-Silber-Kupferlegirungen und goldhaltiges Silber.

Man treibt $2 \times 0{,}5$ g der Legirung mit dem 16—32fachen Gewichte Probirblei ab, ermittelt durch den Verlust den Gehalt der Legirung an unedlen Metallen, legirt das Korn wenn nöthig mit Silber, und scheidet durch Auskochen mit Salpetersäure u. s. w.

In kupferreichen Gold-Silberlegirungen bestimmt man nach C. Whitehead und Titus Ulke[1]) in den amerikanischen Münzen und in grossen New-Yorker Handelslaboratorien die Edelmetalle in folgender Weise: 10 g der Probe werden mit 100 ccm Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) durch Kochen gelöst, die Lösung zu 300 ccm verdünnt, das Gold auf einem Filter gesammelt, dieses getrocknet, 2,5 g Kornblei auf das Filter geschüttet, zusammengerollt, das kleine Packet in schon auf einem Ansiedescherben eingeschmolzenes Blei (5 g) eingetaucht, nach kurzem Ansieden ausgegossen, der König entschlackt und abgetrieben.

Das heisse Filtrat vom Gold wird mit einer hinreichenden Menge Kochsalz versetzt und dann durch Druckluft heftig aufgerührt. Bei mehr als 0,06 % Silber in der Legirung ballt sich das Chlorsilber in 30 Minuten gut zusammen. Wegen der Goldspuren wird durch ein doppeltes Filter abfiltrirt und 2,5 g Kornblei in das Filter gegeben. Man trocknet es auf einem Ansiedescherben oberhalb der Muffel, lässt dann das Papier in der Muffel veraschen, giebt 15 g Blei und 0,5 g Borax hinzu und siedet bei niedriger Temperatur an. Der auf ein Gewicht von etwa 4 g verringerte Werkbleikönig wird abgetrieben, das gewogene Korn geschieden.

Von Blicksilber löst man nach Lindemann[2]) 10 g in einem langgestreckten Kolben in 80—100 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.), dekantirt die Silberlösung in einen Literkolben, kocht das Staubgold noch-

[1]) Chemiker-Ztg. 1898, Rep. S. 69.

[2]) Ztschr. f. analyt. Chemie 16, S. 361. — Berg- u. Httm. Ztg. 1876, S. 333.

mals mit Salpetersäure, dekantirt wieder, wäscht wiederholt mit heissem, destillirtem Wasser, vereinigt alle Waschwässer in dem Literkolben, sammelt das Gold im Thontiegelchen, trocknet, glüht und wägt.

Die Silberlösung kühlt man auf Zimmertemperatur ab, verdünnt genau auf 1 Liter, nimmt davon 100 ccm (entsprechend 1 g Einwage) und titrirt das Silber darin mit Rhodanammonium nach Volhard (siehe „Silber" S. 138).

Zinn- und zinkhaltige Goldlegirungen werden nach Oehmichen[1]) mit der 20fachen Menge Probirblei und $^1/_4$ der Einwage Borax 3 Minuten lang angesotten, das Werkblei abgetrieben u. s. w.

Quartation mit Kadmium nach Balling[2]). Diese viel angewendete Methode lässt sich ohne Abtreiben in der Muffel ausführen und gestattet ausserdem eine genaue Bestimmung des Silbers an ein und derselben Probe.

Nach Kraus[3]) giebt sie in der folgenden Modifikation richtige Resultate: Man schmilzt in einem kleinen Porzellantiegel über der Gas- oder Spiritusflamme etwa 3 g Cyankalium ein, trägt 250 mg der Legirung (Münzgold) und das $2^1/_2$fache Gewicht Kadmium ein, schwenkt nach dem Einschmelzen desselben um, wobei eine silberweisse und wie Quecksilber bewegliche Legirung entsteht. Nach dem Erkalten spült man das Cyankalium mit Wasser fort, bringt das Korn (bei doppelter Einwage beide Körner) in einen Goldscheidekolben, übergiesst mit Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), setzt eine verkohlte Erbse hinzu und erhitzt andauernd, bei Feingold-Einwage bis zu 1 Stunde. Alsdann wird dekantirt, einmal mit heissem Wasser gewaschen, 10 Minuten mit stärkerer Salpetersäure (1,3) ausgekocht, dekantirt, mit heissem Wasser gewaschen und 5 Minuten mit Wasser ausgekocht, abgegossen, der Kolben mit Wasser gefüllt, das Gold (beide Körner) in einem Goldglühtiegel (Thontiegelchen) gesammelt, getrocknet, geglüht und die Körner einzeln oder zusammen gewogen.

Hat man die abgegossenen Säuren und die Waschwässer gesammelt, so kann man daraus (nach dem Eindampfen) das Silber als Chlorsilber fällen oder den Silbergehalt durch Titration nach Volhard ermitteln. Die Kadmiumlegirung ist spröde, lässt sich nicht ausplatten; deshalb ist langes Auskochen des Kornes mit HNO_3 nothwendig, ebenso zuletzt Auskochen mit Wasser zur Entfernung eines Rückhaltes von Kadmiumnitrat.

v. Jüptner's Methode[4]), Legiren mit dem 3—4fachen Gewichte

[1]) Ztschr. f. angew. Chemie 1895, S. 133.
[2]) Oesterr. Ztschr. 1879, No. 50 und 1881, No. 3.
[3]) Dingler's Journ. 236, S. 323; B. u. Htt.-Ztg. 1880, S. 219.
[4]) Ztschr. f. anal. Ch. 18, S. 104 und B. u. Htt.-Ztg. 1879, S. 187.

Zink unter einer Decke von Kolophonium, Auskochen der Zinklegirung mit HNO_3 u. s. w. ist durch die Balling'sche Methode verdrängt worden.

Goldbestimmung in verschiedenen Legirungen. Kupferreiche Legirungen probirt man am besten auf nassem Wege (siehe S. 163). Solche mit geringem Kupfergehalte treibt man nach Kerl mit Zusatz von Silber (etwa dem 3fachen des vermuthlichen Goldgehaltes) ab, weil sonst etwas Kupfer im Goldkorne bleibt.

Aus Goldamalgam destillirt man nach Kerl das Quecksilber ab (Kaliglasretorte) und siedet den Rückstand von schwammigem Gold bei ganz langsam steigender Temperatur mit dem 8fachen Gewichte Probirblei an.

Blei- und Wismuthgoldlegirungen werden direkt abgetrieben, arme vorher koncentrirt.

Goldhaltiges Antimon wird nach Smith[1]) in folgender Weise probirt: 500 Grains (à 0,0648 g) gepulvertes Antimon werden im Tiegel mit 1000 Grains Glätte, 200 Grains Salpeter und 200 Grains Soda im Windofen $^1/_4$ Stunde in dunkler Rothgluth geschmolzen, die Schmelze in einen Einguss entleert, der König abgetrieben. Die Schlacke von der Tiegelschmelzung wird mit 500 Grains Glätte und 20 Grains Holzkohlenpulver eingeschmolzen, der Bleikönig ebenfalls abgetrieben.

Legirungen von Gold mit Platin und Platinmetallen siehe unter „Platin" S. 170.

Elektrolytische Goldbestimmungen[2]) werden selten ausgeführt.

Goldähnliche Legirungen geben nach R. Weber auf der mit Alkohol und Aether gereinigten Oberfläche beim Betupfen mit einer koncentrirten Lösung von Kupferchlorid einen schwarzen Fleck; Goldlegirungen und selbst sehr schwach vergoldete Metalle werden hierbei nicht verändert, Lösungen von Höllenstein und Goldchlorid wirken ebenso. Auf dem Probirsteine verschwindet das Abgeriebene, der Strich von goldähnlichen Legirungen beim Betupfen mit starker Salpetersäure.

Sehr schwache Vergoldung giebt sich noch zu erkennen, wenn man nach R. Finkener ein 0,1—1,5 g wägendes, mit Alkohol und Aether abgespritztes Stück der betreffenden Legirung in einem Becherglase mit 0,5—10 ccm reiner Salpetersäure (1,3 spec. Gew.) übergiesst. Es zeigen sich dann sehr bald Goldflitterchen auf dem Boden und auf der Lösung schwimmend.

Behandelt man einen feuervergoldeten Gegenstand in derselben Weise, so erscheinen die mehr zusammenhängenden stärkeren Goldflitter auf der Unterseite rauh und dunkler gefärbt.

[1]) Chemical News 1893, 67, 195.

[2]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl., Berlin, Julius Springer, 1897.

Platin.

Platinerze, das Metall selbst, die Platinmetalle und ihre Legirungen kommen sehr selten zur Untersuchung in chemisch-technischen Laboratorien.

Zum Zwecke der Gehalts- und Werthermittelung werden sie fast ausschliesslich in den Laboratorien der Platinfirmen (in Petersburg, Hanau, Frankfurt a. M., Paris, London, New-York) analysirt, zu denen ja auch die schadhaft gewordenen Platinapparate der Schwefelsäurefabriken, der Laboratorien u. s. w. zum Zwecke der Umarbeitung zurückgelangen.

Die exakte Trennung der einzelnen Platinmetalle von einander ist bekanntlich zur Zeit noch mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.

Rohmaterialien für die Darstellung des Platins und der Platinmetalle sind:

1. das natürliche, gediegene Platin, welches durch Waschprocesse aus dem Seifengebirge gewonnen wird und gewöhnlich von Gold, Osmium-Iridium und vielen specifisch schweren Mineralien (Chromeisenstein, Titaneisen, Magnetit, Zirkon, Spinell etc.) begleitet ist;

2. der Sperrylith, $PtAs_2$, mit wenig Rhodium und Antimon, kommt nur in Canada zusammen mit Nickelerzen vor;

3. die bei der Affination von Gold-Silber-Legirungen und die bei der elektrolytischen Scheidung und Reinigung des Goldes erhaltenen Platinmetalle;

4. in den 50er Jahren geprägte und kurze Zeit im Verkehr gewesene russische Platin-Münzen in 3-Rubel- und 5-Rubel-Stücken.

Das Rohplatin (Waschplatin) enthält nach Kerl[1]) durchschnittlich 80—86 % Platin, 1—8 % Iridium, 1—8 % Osmium-Iridium, 0,25 bis 2,0 % Palladium, 0,4—3 % Rhodium und Ruthenium, 5—13 % Eisen und Kupfer und 1—4 % Sand. Im uralischen Platinerz beträgt der Gehalt an Iridium, Rhodium und Palladium zusammen meist 4—5 % und der hauptsächlich aus Osmium-Iridium bestehende Rückstand vom Lösen mit Königswasser ca. 8 %.

Gute Erze besitzen gewöhnlich das spec. Gewicht 16—17; grössere, von Chromeisenstein etc. durchwachsene Stücke sind erheblich leichter. Verf. ermittelte das spec. Gew. eines derartigen Stücks Eisenplatin von Nischne-Tagilsk zu 12,304.

Probirmethoden für Erze. (Ausführliches in Muspratt's Chemie IV. Aufl., Bd. VII.) Ursprünglich wurden die Erze nur auf nassem Wege

[1]) Muspratt's Chemie, 4. Aufl., Band 7 (1898), S. 260.

probirt und auch verarbeitet, jetzt bestehen beide Processe in einer Kombination trockener und nasser Methoden.

Untersuchung von Platinsand auf trockenem Wege nach Deville und Debray.[1])

1. Sandgehalt (Quarz, Chromit, Titaneisen etc.).

Man schmilzt mehrere Durchschnittsproben von je 2 g mit 7—10 g Feinsilber unter einer Decke von 10 g Borax in kleinen, glattwandigen Thontiegeln (Goldglühtiegeln) erheblich über Silberschmelzhitze ein, rührt den Borax mehrfach mit einem thönernen Pfeifenstiele um, lässt erkalten und trennt Borax und Tiegelmasse vollständig von dem Regulus, wenn nöthig durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Flusssäure.

Die Differenz der Gewichte von Erz + Silber und dem Gewichte des Regulus giebt das Gewicht des Sandes.

2. Goldgehalt.

Eine Durchschnittsprobe von 10 g wird einige Stunden hindurch mit mehrfach erneuten kleinen Quecksilberzusätzen gekocht und mit heissem Quecksilber ausgewaschen. Man filtrirt die vereinigten Quecksilberportionen durch ein Papierfilter mit durchlochter Spitze, destillirt das Quecksilber aus einer kleinen Glasretorte ab, glüht den Rückstand von schwammigem Gold stark und wägt ihn. Man findet so den Goldgehalt ziemlich genau, meist unbedeutend zu niedrig.

[Nach Dr. W. Dupré[2]), Stassfurt, löst sich in Platinschalen elektrolytisch gefälltes Gold leicht in einer mit Chromsäure gesättigten Kochsalzlösung auf, ohne dass Platin dabei angegriffen wird, was Classen bestätigt. Dies Lösungsmittel für Gold dürfte demnach für die Bestimmung des Goldgehaltes in Platinerzen geeignet sein.]

3. Platingehalt.

50 g Erz, gemischt mit 75 g Probirblei uud 50 g reinem Bleiglanz, werden in einem hessischen Tiegel eingeschmolzen, eine Decke von 15 g Borax gegeben, mit einem thönernen Pfeifenrohre so lange umgerührt, bis alle Körner gelöst sind, allmählich auf Silberschmelzhitze gebracht, 50 g Glätte eingetragen uud kurze Zeit noch stärker erhitzt. Die Platinmetalle (ausser Osmium-Iridium) legiren sich mit dem Blei, Osmirid

[1]) Ann. de Chimie et de Physique. Tome 56, p. 385. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1860, S. 256.

[2]) Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse, IV. Aufl., S. 189.

sammelt sich auf dem Boden an. Das durch die Einwirkung des geschmolzenen Schwefelbleis (Bleiglanz) entstandene Schwefelkupfer und Schwefeleisen wird durch die zuletzt zugegebene Glätte oxydirt und die Oxyde verschlackt. Wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, lässt man den Tiegel erkalten, entschlackt den ca. 200 g wiegenden König und sägt den untersten Theil (etwa $^1/_{10}$ vom Ganzen) ab und wägt das Abgesägte. Die Hauptmenge der spröden Bleilegirung nebst den Sägespähnen wird gewogen, gepulvert und ein Neuntel davon auf der Kapelle abgetrieben.

Hierbei verbleibt ein sehr bedeutender Bleirückhalt von mindestens 6—7 % beim Platin, den man nach Deville und Debray im kleinen Kalkofen durch oxydirendes Schmelzen mittelst der überschüssigen Sauerstoff enthaltenden Knallgasflamme vollständig entfernt.

Um dies zu umgehen, kann man das bleihaltige Platin mit dem 5—6fachen, genau gewogenen Gewichte Silber und Zusatz von Probirblei bei hoher Temperatur in der Muffel abtreiben. Die Gewichtszunahme des Silbers giebt den Platingehalt von einem Neuntel der Masse an, mit 9 multiplicirt den der ganzen oberen Partie der Bleiplatinlegirung.

(Die zu dünnem Blech ausgewalzte Silber-Platinlegirung kann durch längeres Kochen mit koncentrirter Schwefelsäure geschieden werden.)

Der abgesägte untere Theil, $^1/_{10}$ des grossen Blei-Platinregulus, wird zerstossen, mit der zehnfachen Menge Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und ebenso viel Wasser zur Auflösung des Bleies längere Zeit erwärmt, der aus Osmiridkörnchen und -blättchen und Platinschwarz bestehende Rückstand mit heissem salpetersauren Wasser und zuletzt mit reinem heissen Wasser durch Dekantiren vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Dann löst man das Platin daraus mit heissem Königswasser auf, wäscht, trocknet und wägt das unveränderte Osmium-Iridium.

Man findet so den Gesammtgehalt an Platin (nebst Platinmetallen) und an Osmium-Iridium.

Das im Erz enthaltene reine Platin beträgt 4—5 % weniger als gefunden, da das Platin im russischen Platinerze sehr konstant mit 4—5 % der übrigen Platinmetalle legirt ist, während der Gehalt an Osmium-Iridium erhebliche Schwankungen aufweist.

Nasse Proben für Erze.

In der Petersburger Münze werden 5—10 g goldfreies Erz mit mehrfach erneuertem Königswasser (1 Vol. HNO_3 (1,34 spec. Gew.) und 3 Vol. Salzsäure (1,18 spec. Gew.) 8—10 Stunden hindurch in einer Porzellanschale digerirt, bis keine gelbe Lösung mehr entsteht. Die durch

Eindampfen etwas koncentrirte Lösung von Pt, Ir, Pd, Rho etc. wird mit koncentrirter Salmiaklösung versetzt, der durch Iridium rothgefärbte Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht. Durch Digeriren des Ir-haltigen Platinschwammes mit stark verdünntem Königswasser (1 : 4—5) geht nur Platin in Lösung. Aus der Differenz zwischen dem Gewichte des Ir-haltigen Platinschwammes und des Iridiums erfährt man das ausgebrachte reine Platin.

Nach dem sehr empfehlenswerthen Verfahren von Hess[1]) schmilzt man das Erz mit dem vierfachen Gewichte Zink, behandelt die sehr fein gepulverte Legirung anfangs mit schwacher, dann mit starker Schwefelsäure zur Lösung des Zinks, löst darauf Kupfer und Blei durch Salpetersäure und behandelt den ausgewaschenen Rückstand mit Königswasser. Die Ausfällung des Platins u. s. w. geschieht wie oben.

Miller's Verfahren (Muspratt, 4. Aufl. Bd. 7, S. 270 u. 271).

Miller[2]) siedet Platinerze mit Probirblei an, löst das Blei aus der Legirung durch fortgesetztes Erwärmen mit schwacher Salpetersäure von 1,05 spec. Gew., oxydirt den Rückstand durch Rösten und kocht ihn nochmals 10 Minuten mit Salpetersäure. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird als Platin (Rohplatin) gewogen. Enthält er Gold, so löst man dasselbe durch Erwärmen mit stark verdünntem Königswasser (1:5), filtrirt die Platin-Goldlösung ab, verdampft zur Trockne, nimmt mit stark verdünnter Salzsäure auf, fällt das Gold durch Oxalsäure, filtrirt, wäscht es aus, trocknet es und treibt es mit wenig Blei ab. Die Differenz der Gewichte des Rohplatins und des Rückstandes von der Behandlung mit Königswasser + dem Goldgewicht giebt das Gewicht des in Lösung gegangenen Platins.

Aus dem bereits mit schwachem Königswasser behandelten Rückstande löst man darauf das Iridium durch Erhitzen mit starkem Königswasser auf, wobei nur Osmium-Iridium zurückbleibt.

Aus goldhaltigen Erzen erhaltene Lösungen dampft man mit Salmiakzusatz auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahirt das Chlorammoniumgoldchlorid mit absolutem Alkohol und fällt aus der vom Alkohol befreiten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung das Gold durch Eisenvitriol.

Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol wird getrocknet, geglüht, das Platin daraus mit verdünntem Königswasser gelöst u. s. w.

Ueber elektrolytische Abscheidung des Platins siehe Classen, A. d. E., IV. Aufl. S. 193.

[1]) Dingler's Journal 133, 270.

[2]) School of Mines Quart. (Columbia University, New-York) 17, 26—38; Berg- und Hüttenm. Ztg. 1896, S. 235.

Platinlegirungen.

1. Platin, Gold und Kupfer.

Man treibt die Legirung zur Entfernung des Kupfers mit dem 8—30fachen Gewichte Blei bei hoher Temperatur ab, löst das ausgeplattete Korn in Königswasser, scheidet das Platin durch Eindampfen mit Salmiak als Platinsalmiak ab und fällt das Gold aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate mit Eisenvitriol.

2. Platin, Silber und Kupfer.

Abtreiben mit dem 8—30fachen Gewichte Blei unter Zusatz von so viel Silber, dass auf 1 Theil Platin 5 Theile Silber[1]) in der Legirung enthalten sind. Hierzu muss der annähernde Platingehalt durch eine Vorprobe ermittelt worden sein. Das ausgeplattete Korn wird $^1/_4$ Stunde mit koncentrirter Schwefelsäure, das pulverige Platin darauf mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser ausgekocht. Man sammelt es im Tiegelchen wie das Staubgold bei der „Güldischprobe" S. 163. Einen Silberrückhalt bestimmt man durch Lösen in Königswasser, Abdampfen, Abfiltriren des platinhaltigen Chlorsilbers, Lösen des letzteren in verdünntem Ammoniak und Ausfällung durch Uebersättigen der Lösung mit Salpetersäure.

3. Platin, Silber und Gold (auch Kupfer und Osmium-Iridium).

200 mg der Legirung werden mit dem 8—30fachen Gewichte Blei unter Zusatz von so viel Silber abgetrieben, dass auf 1 Th. Gold 3 Th. Silber in der neuen Legirung enthalten sind; das Kupfer ergiebt sich aus der Differenz. Die Legirung wird ausgeplattet und unter wiederholtem Ausglühen gestreckt, ein Röllchen geformt, dies nacheinander mit koncentrirter Schwefelsäure, verdünnter Schwefelsäure und Wasser ausgekocht und der Rückstand (Röllchen) nach dem Trocknen und Glühen gewogen. Das in der angewendeten Legirung (200 mg) enthaltene Silber ist gleich dem Verluste abzüglich des zugesetzten Silbers. Das Röllchen wird darauf mit viel Silber (mindestens dem 12fachen Gewichte vom vermutheten oder durch Vorproben ermittelten Platingehalte) und Probirblei abgetrieben, ein neues Röllchen hergestellt dasselbe zuerst mit Salpetersäure von 1,16 spec. Gew., dann mit etwas stärkerer (1,26 spec. Gew.) ausgekocht, wobei das Platin mit dem Silber in Lösung geht. (Ueber die Löslichkeit von Platin-Silberlegirungen in Salpetersäure siehe auch „Goldquartation" S. 162).

---

[1]) Riemsdijk, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1886, S. 213.

Bei der Behandlung des aus Gold und Osmium-Iridium bestehenden Rückstandes mit Königswasser geht nur Gold in Lösung, das in bekannter Weise ausgefällt wird.

Das Verhalten des Platins und der Platinmetalle bei der Gold-Probe (Röllchenprobe] ist S. 162 erörtert worden.

Wiedergewinnung des Platins aus Platinrückständen von der Kaliumbestimmung siehe Bd. I S. 460.

Quecksilber.

Das wichtigste **Quecksilbererz** ist der Zinnober, der im reinsten Zustande 86,21 % Quecksilber enthält. Nicht selten findet sich in ihm metallisches Quecksilber in Tröpfchen eingebettet.

Eine eigenthümliche Zinnobervarietät ist der Idrialit (Quecksilberbranderz) von Idria, ein Gemenge von Zinnober mit Idrialin (einem Kohlenwasserstoffe von der Formel C_6H_4, bis zu 75 % im Idrialit enthalten), Schwefelkies, Thon und Gips. Auch das Quecksilberlebererz und das Stahlerz von Idria enthalten ausser Zinnober Idrialin, Bitumen und kohlige Substanzen in sehr schwankenden Mengen.

Die meisten sonstigen Quecksilbermineralien (Quecksilberhornerz oder Kalomel, Selenquecksilber, die Silberamalgame mit sehr abweichenden Quecksilbergehalten) kommen nicht in grösseren Mengen vor und sind nicht Gegenstand chemisch-technischer Untersuchungen. Besonders zu erwähnen ist, dass in manchen ungarischen und tyroler Fahlerzen bis zu 17 % Quecksilber vorkommt.

Am häufigsten wendet man bei der Untersuchung von Quecksilbererzen die schnell auszuführende Eschka'sche Goldamalgamprobe an, die sehr befriedigende Resultate giebt. Destillationsproben, bei denen das Quecksilber als solches aufgefangen wird, sind fast nur als Betriebsproben in Anwendung, rein analytische Proben auf nassem Wege garnicht, doch wird der Quecksilbergehalt der Erze vereinzelt auf elektrolytischem Wege bestimmt.

Destillationsproben auf Quecksilber.

Durchschnittsproben im Gewichte bis zu 2 kg werden, mit dem halben bis dem ganzen Gewichte schwarzem Fluss gemischt, in Steinzeugretorten oder eisernen Retorten oder Röhren bis zur hellen Rothgluth erhitzt und die Quecksilberdämpfe durch Wasserkühlung verdichtet.

Recht gute Resultate giebt die im kleineren Maassstabe auszuführende Quecksilberbestimmung durch Destillation nach dem Verfahren von Heinrich Rose[1]). Die Quecksilberverbindungen (Zinnober, Kalomel, Sublimat, Sulfate etc.) werden in einer schwerschmelzbaren Verbrennungsröhre durch mässiges Glühen mit reinem Aetzkalk zerlegt, die Quecksilberdämpfe durch Kohlensäure aus dem Rohre getrieben und durch Abkühlung verdichtet.

In das an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsrohr (30 bis 45 cm lang, 10—15 mm weit) bringt man zunächst eine 25—50 mm starke Schicht von grob gepulvertem Magnesit (besser als Kreide oder $NaHCO_3$), darauf die Mischung von Erz mit gebranntem Kalk, eine Schicht Aetzkalk und einen losen Asbestpfropfen. Das Ende des Rohres zieht man vor der Glasbläserlampe dünn aus und biegt es im stumpfen Winkel nach unten. Durch vorsichtiges Aufstossen der horizontal gehaltenen Röhre wird die lose eingefüllte Beschickung verdichtet und Raum für die später entwickelte Kohlensäure geschaffen. Man legt das Rohr in den etwas geneigten Verbrennungsofen, erhitzt zuerst den vor der Mischung von Kalk und Erz liegenden Aetzkalk allmählich bis zum Glühen, darauf die Mischung selbst und den Magnesit. Das ausgezogene Rohrende taucht in ein Kölbchen unter Wasser, hier sammelt sich das meiste Quecksilber an; durch Abschneiden des Rohrendes und Herunterspülen der darin sitzenden Tröpfchen vereinigt man letztere mit der Hauptmenge des Quecksilbers. Dasselbe wird in einen tarirten Porzellantiegel geschüttet, das Wasser abgegossen, der Rest mit Fliesspapier entfernt, der Tiegel kurze Zeit im Luftbade (besser einige Stunden im Exsikkator neben Schwefelsäure) getrocknet und mit dem Quecksilber gewogen.

Diese Methode muss angewendet werden, wenn die Probesubstanz erhebliche Mengen von Quecksilbersalzen (Cl-Verbindungen, Sulfate) enthält, weil diese sich bei der Ausführung der allgemein üblichen Eschka'schen Methode zum Theil unzersetzt verflüchtigen. Quecksilberhaltige Fahlerze destillirt man mit dem gleichen Gewichte von Eisenbohrspähnen aus Glasretorten ab u. s. w. Gerösteten Erzen setzt man ausserdem die gleiche Menge Glätte zu.

Eschka'sche Golddeckel- oder Goldamalgamprobe.

Diese vorzügliche Methode ist besonders in Idria ausgebildet worden. Als Apparat benutzt man einen Porzellantiegel von der Meissener Form (etwa 45 mm hoch, oben 48 mm, unten 22 mm weit, 50 ccm In-

[1]) Rose-Finkener, Handbuch der analyt. Chemie. Leipzig 1871. Bd. II, S. 187 u. f.

halt) mit plangeschliffenem Rande und einen dazu passenden ca. 10 g schweren Deckel aus Feingold von der Form der Platintiegeldeckel, jedoch mit einer Vertiefung von 6—8 mm (Fig. 62).

Nach Cl. Winkler sind Deckel aus Feinsilber ebenso brauchbar, doch lässt sich ein minimaler Quecksilberbeschlag auf solchen nicht mit Sicherheit erkennen.

Von Erzen mit einem Quecksilbergehalte bis zu 1 % wendet man 10 g an, von solchen mit 1,5—10 % 5 g, von sehr reichen 0,5—2 g. Durch eine Vorprobe mit 1 g Substanz bestimmt man den annähernden Gehalt. Man mischt das Erz im Tiegel mit dem halben Gewichte fettfreier Eisenfeile (besser ist das Ferrum limatum der Apotheker), giebt eine 5—10 mm hohe Decke von Eisenfeile, legt den gewogenen Gold- oder Silberdeckel auf, drückt ihn durch vorsichtiges Auflegen einer ebenen Metallplatte fest an den Tiegelrand an, füllt die Vertiefung des Deckels mit destillirtem Wasser und erhitzt den Tiegelboden 10 bis 15 Minuten lang durch eine Gas- oder Spiritusflamme. Verf. stellt den Tiegel in einen Ring aus Asbestpappe, wodurch der obere Theil des Tiegels und der Deckel gegen unnöthiges Erhitzen geschützt wird. Nach dem Erkalten nimmt man den Deckel ab, giesst das Wasser aus, spült den Deckel oben und unten mit Alkohol ab, trocknet ihn auf einem Uhrglase 2—3 Minuten über einem kochenden Wasserbade und wägt ihn nach ¼ Stunde auf einem tarirten Tiegel oder Uhrglase. Durch allmähliches Erhitzen über der kleinen Bunsenflamme (unter dem Digestorium vorzunehmen) wird dann das Quecksilber verflüchtigt.

Fig. 62.

Bei zu grosser Einwage haftet entsprechend viel Quecksilber am Deckel, der dann vorsichtig abzuspülen ist. Da in diesem Falle auch der Deckel leidet, er ist nach dem Verdampfen des Quecksilbers sehr rauh und liegt später nicht mehr fest auf dem Tiegelrande auf, so führt man mit Erzen von unbekanntem Gehalte zweckmässig eine Vorprobe aus.

Geringe Quecksilberverluste sind bei dieser Probe unvermeidlich. In Idria werden nach Balling folgende Ausgleichsdifferenzen hinzugerechnet:

Erzgehalt:	Ausgleichsdifferenz:
0,0— 0.4 %	0,04 %
0,4— 0,7 %	0,06 %
0,7— 1,0 %	0,08 %

Erzgehalt:	Ausgleichsdifferenz:
1,0— 3,0 %	0,15 %
3,0— 5,0 %	0,20 %
5,0—10,0 %	0,25 %
10,0—20,0 %	0,35 %
20,0—30,0 %	0,45 %
30,0 und darüber	0,50 %

Bitumenhaltige Erze geben, wenn sie nur durch Eisen zerlegt werden, theerartige Destillationsprodukte, welche sich auf und in dem Quecksilber ansammeln und nicht durch blosses Abspülen des Deckels entfernt werden können. Setzt man der Erz-Eisenmischung Mennige hinzu (Eschka), so erfolgt zwar eine vollständige Verbrennung des Bitumens, zugleich aber eine geringe Bleiverflüchtigung und oberflächliche Oxydation des Quecksilbers.

Zur Vermeidung der hieraus entstehenden Fehler führt man nach Kroupa[1]) in Idria die Eschka'sche Probe in folgender Modifikation aus: Man mischt reichere und reiche Erze mit feingesiebtem und gut ausgeglühtem Hammerschlag, giebt eine Decke von solchem und obenauf Zinkoxyd. Aermere und arme Erze werden mit geglühtem Baryumkarbonat gemischt, die Mischung mit Hammerschlag und Zinkweiss bedeckt.

Die Einwage beträgt für arme Erze 10 g, reichere 2 g, Stupp 0,5 g; den Hammerschlag (10 g) mischt man mit einem Glasstabe ein, bedeckt dann die Mischung mit 10 g Hammerschlag und giebt obenauf etwa 3 g Zinkweiss.

In Amalgamen (Gold-A., Silber-A.) bestimmt man den Quecksilbergehalt gewöhnlich durch Abdestilliren aus Glasretorten oder Eisenretorten und Wägen des zurückbleibenden Edelmetalls nach dem Abtreiben auf der Kapelle aus der Differenz.

Die in der Zahnheilkunde benutzten Amalgame (Kupfer-A. etc.) werden (ca. 1 g Substanz) in einem Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome ganz allmählich bis zum Glühen erhitzt und der Quecksilbergehalt aus dem Glühverluste ermittelt.

Bei der Untersuchung quecksilberhaltiger Weissmetalle (Antifriktionsmetalle) verfährt man ebenso.

Elektrolytische Bestimmungsmethoden haben Eingang in die Praxis gefunden.

de Escosura[2]) in Almadén (Spanien) erhitzt 0,5 g feingeriebenes

[1]) Berg u. Hüttenm. Ztg. 1890, S. 150.
[2]) Berg u. Hüttenm. Ztg. 1886, S. 329.

Erz in einer Porzellanschale mit 10—15 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser, setzt in kleinen Portionen 0,5—1 g Kaliumchlorat hinzu, erhitzt bis zu vollständiger Lösung des Zinnobers, verdünnt mit 50 ccm Wasser und kocht das freie Chlor fort. Darauf werden zur Abscheidung von Selen und Tellur 20 ccm einer gesättigten Ammoniumsulfitlösung zugesetzt und einige Minuten gekocht; nach ½ Stunde wird filtrirt, ausgewaschen, bis das Filtrat ca. 200 ccm Vol. besitzt und mit Benutzung zweier Bunsen-Elemente, Kathode aus Goldblech und Anode aus Platinblech, 20—30 Stunden elektrolysirt. Die Gewichtszunahme der mit Alkohol abgespülten und getrockneten Goldblechkathode giebt den Quecksilbergehalt.

Beim Vorhandensein der nöthigen Einrichtungen lassen sich natürlich viele Proben gleichzeitig ausführen.

Nach einem neueren Verfahren von de Escosura wird das Erz ohne vorhergehende Auflösung elektrolysirt: 0,2 g von 10%-igem Erz werden in einer Platinschale mit 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ammonsulfit übergossen, die Schale mit dem Kohlepol, eine in die Flüssigkeit tauchende Goldscheibe mit dem Zinkpole verbunden.

Dies Verfahren ist eine Abänderung des von Classen[1]) herrührenden, der das Erz mit schwach salzsaurem Wasser oder einer 10%-igen Kochsalzlösung übergiesst, Ammoniumoxalat hinzusetzt und das Quecksilber auf einer eingetauchten, mattirten Platinschale niederschlägt.

Nach Classen lassen sich ca. 0,3 g Quecksilber aus der mit Ammoniumoxalat versetzten Chloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Strom von 4—4,75 Volt Spannung und einer Dichte von 0.93—1,02 Ampère (für 100 qcm Kathodenfläche) in 2—3 Stunden vollkommen ausfällen.

Edgar F. Smith fällt aus der Lösung in Cyankalium. Die etwa 0,2 g Hg enthaltende Oxydsalzlösung wird mit 0,25—2 g Cyankalium versetzt, zu 175 ccm mit Wasser verdünnt und elektrolysirt. Nach Classen arbeitet man hierbei mit einem Strome von $ND_{100} = 0{,}03$ bis 0.08 Amp. und 1,65—1,75 Elektrodenspannung.

Brand[2]) versetzt die Oxydsalzlösung mit einem geringen Ueberschusse von Natriumpyrophosphat, löst den entstandenen Niederschlag in wässerigem Ammoniak oder Ammoniumkarbonat und elektrolysirt mit einem Strome, der in der Minute 2 ccm Knallgas im Voltameter giebt. In 5—6 Stunden kann 1 g Quecksilber abgeschieden werden.

Rising und Lenker[3]) lösen das Zinnobererz in koncentrirter

[1]) Quant. Analyse durch Elektrolyse. 4. Aufl. S. 188.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1891, S. 202.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 96—98.

wässeriger Bromwasserstoffsäure, neutralisiren mit Natron, setzen Cyankalium zur verdünnten Lösung (Verf. von Edg. F. Smith) und fällen das Quecksilber durch einen sehr schwachen Strom auf einer Platin-Kathode.

Prüfung des Quecksilbers auf Verunreinigungen. Wenn mit heisser Lauge von Fett und Staub befreites Quecksilber keine blanke, konvexe Oberfläche zeigt, am Glase „schmiert" und beim Umschwenken (1 ccm) in einer grösseren Porzellanschale Fäden von Metall und dunkelgefärbte Striche entstehen, ist es durch andere Metalle (? Sn, Pb, Zn, Cu, Bi, Cd) verunreinigt.

Man destillirt etwa 20 g aus einer Glasretorte bis auf etwa 1 g ab und untersucht den Rückstand. Beim Auflösen in heisser HNO_3 (1,2 spec. Gew.) etwa sich abscheidende Zinnsäure wird nach dem Kochen mit Wasserzusatz abfiltrirt, das Filtrat zur Abscheidung des Bleis mit H_2SO_4 abgedampft und aus dem Filtrate davon Quecksilber, Kupfer und Wismuth durch H_2S gefällt. Heisse Salpetersäure löst Cu und Bi aus dem Niederschlage auf; Kupfer erkennt man an der Blaufärbung der Lösung beim Uebersättigen mit Ammoniak, Wismuth an der weissen Fällung von basischem Nitrat, wenn man die im Reagensglase stark eingekochte Lösung mit viel Wasser verdünnt.

Im Filtrate von dem Hg-, Cu-, Bi-Niederschlage kann Zink, event. Kadmium und Eisen nachgewiesen werden.

Die ***quantitative Analyse des Quecksilbers*** ist ziemlich langwierig, sie geschieht am besten nach dem Verfahren von Fresenius[1]).

Man löst 100 g Substanz in reiner, mässig starker, überschüssiger Salpetersäure in einem Kolben auf und erhält die Lösung einige Zeit im Sieden, um anfangs entstandenes Oxydulnitrat vollkommen in das Oxydsalz überzuführen. Ein hierbei etwa bleibender Rückstand (Zinnsäure, Antimonoxyde, Bleiantimoniat, ? Gold) wird abfiltrirt, zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelleber geschmolzen, aus dem Filtrate vom Schwefelblei Sn und Sb als Schwefelmetalle ausgefällt, in einer Asbestfilterröhre gesammelt, getrocknet und im Chlorstrome erhitzt. In dem mit etwas Salzsäure und Weinsäure versetzten Wasser der Vorlage sammeln sich hierbei die Chloride von Sn und Sb an, werden aus der Lösung durch H_2S gefällt und der Niederschlag zunächst aufbewahrt. Auf dem Asbest des Filterröhrchens kann Gold zurückgeblieben sein; man behandelt mit Königswasser und prüft die eingedampfte Lösung mit Eisenvitriol.

Die saure Lösung des Quecksilbernitrats wird in eine Porzellan-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 2, 343 u. Fresenius, Quant. Analyse, Bd. II S. 488.

schale gebracht, mit 56 g (30 ccm) reiner H_2SO_4, die vorher mit 120 ccm Wasser verdünnt worden, versetzt, die Mischung zur Trockne gebracht und schliesslich bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure erhitzt. Nach dem Erkalten weicht man den Rückstand mit Wasser auf (wobei viel Sulfat in Lösung geht, aber auch reichlich basisches Sulfat ungelöst bleibt) und spült alles in eine 3—4 Liter fassende Stöpselflasche. Die Sulfate der verunreinigenden Metalle sind theils in der Lösung, theils im Niederschlage enthalten.

Zu dem Flascheninhalte setzt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann einen reichlichen Ueberschuss von Schwefelammonium, schüttelt und digerirt 24 Stunden hindurch in mässiger Wärme und unter häufigem Umschütteln. Wenn dann die über dem dichten schwarzen Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht gelbgefärbt erscheint, fehlt es an Schwefelammonium; man setzt in diesem Falle gelbes Schwefelammonium hinzu und digerirt noch einige Stunden.

Den massigen, schwarzen Niederschlag bringt man auf ein grosses Filter und wäscht ihn mit $(NH_4)_2$ S-haltigem Wasser aus.

Aus dem Filtrate fällt man durch Ansäuern mit Salzsäure und Digeriren Sn, Sb und As, lässt 2 Tage stehen, hebert die geklärte Flüssigkeit ab und bringt den hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Niederschlag, vereinigt mit den anfangs (aus dem in Salpetersäure Unlöslichen) erhaltenen Schwefelmetallen auf ein Filter, wäscht zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus, extrahirt den Schwefel mit reinem Schwefelkohlenstoff und behandelt den Rückstand auf dem Filter mit heissem, gelben Schwefelammonium (wobei Spuren von Hg und Cu auf dem Filter bleiben), fällt Sn, Sb und As durch Ansäuern als S-Metalle aus und trennt sie von einander (Fres., Quant. Analyse, Bd. I S. 165).

Zur Extraktion von Cu, Ag, Bi, Pb, Zn, Cd aus dem Schwefelquecksilberniederschlage spritzt man denselben mit möglichst wenig Wasser vom Filter in einen Kolben von 0,5 Liter Inhalt, setzt 50 ccm reine Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) und 1 g Ammoniumnitrat hinzu und erhält eine Stunde hindurch im gelinden Kochen. Durch Filtriren und Auswaschen des nicht angegriffenen Schwefelquecksilbers erhält man sämmtliche oben aufgeführte Metalle als Nitrate in Lösung. Diese wird fast vollständig eingedampft, der Rückstand etwas verdünnt und vorhandenes Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt. Das Filtrat vom Chlorsilber wird mit überschüssiger, reiner H_2SO_4 abgedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und das Bleisulfat abfiltrirt. Aus dem Filtrate hiervon fällt man nach Zusatz von wenig Salzsäure Kupfer, Wismuth und Kadmium durch Schwefelwasserstoff und trennt sie nach Fresen., Quant. An. II S. 478,7; in Lösung bleiben Zink und Eisen, die

man in einem fast ganz mit der Lösung angefüllten Kolben durch Zusatz von Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium und längeres Stehenlassen als Schwefelmetalle abscheidet.

Eine genaue Bestimmung des etwaigen Gehaltes an Eisen im Quecksilber setzt voraus, dass man mit vollkommen eisenfreien Reagentien und eisenfreiem Filtrirpapier gearbeitet hat. Das extrahirte Schwefelquecksilber wird dadurch auf seine Reinheit geprüft, dass man eine Probe davon nach dem Trocknen durch Erhitzen in einem Porzellantiegel (unter dem Abzuge) verflüchtigt; es darf kein Glührückstand im Tiegel bleiben.

Sauerstoffhaltiges Quecksilber giebt das gelöste Oxyd ab, wenn man es in einer Flasche häufig mit stark verdünnter Salzsäure schüttelt. Aus dem in Lösung gegangenen Quecksilber ergiebt sich die Menge des im Quecksilber gelöst gewesenen Quecksilberoxyds.

Reinigung des Quecksilbers.

Durch Staub, Fett etc. mechanisch verunreinigtes Quecksilber reinigt man, indem man es im dünnen Strahl in einen hohen Glascylinder fliessen lässt, der mit heisser verdünnter Natronlange angefüllt ist. Nach dem Abspülen mit Wasser trocknet man es mit einem Handtuche in einer geräumigen Porzellanschale, giesst es zuletzt durch ein Filter mit durchlochter Spitze und hält den Rest von etwa 1 ccm auf dem Filter zurück.

Bestehen die Verunreinigungen des Quecksilbers in gelösten Metallen (Blei, Zink, Kupfer, Zinn etc.), dann reinigt man am besten auf chemischem Wege, durch Behandlung mit Säuren etc.

Häufiges Schütteln derart verunreinigten Quecksilbers mit einer salpetersauren Lösung von Mercuronitrat bringt die verunreinigenden Metalle in Lösung, auch Chromsäure — Schwefelsäure (mit Wasser verdünnt) ist von guter Wirkung.

Besonders bewährt hat sich das Verfahren von R. Finkener, eine Abänderung desjenigen von Ulex, bestehend in einer Reinigung durch Eisenchlorid.

Man übergiesst ca. 5 kg verunreinigtes Quecksilber in einer sehr starkwandigen Zweiliterstöpselflasche mit 250 ccm gewöhnlicher Salzsäure und 75 ccm einer koncentrirten Lösung von Eisenchlorid, Liquor ferri sesquichlorati der Apotheken. Durch kräftiges Schütteln (das während 3—6 Tagen häufig wiederholt wird), findet eine Zertheilung des Quecksilbers in zahllose Tröpfchen statt, welche mit einer Schicht von Chlorür (Kalomel) überzogen sind und sich deshalb nicht vereinigen. Die gelbe Eisenchloridlösung geht in eine blassgrüne Chlorürlösung über.

Nach mehreren Tagen spült man den Inhalt der Flasche in eine grosse und starke Porzellanschale von ca. 5 Liter Inhalt, wäscht 4 mal mit je 2 Litern heissem und salzsaurem Wasser durch Aufrühren und Dekantiren aus (zur Entfernung von $PbCl_2$ etc), stellt dann die Schale auf ein kochendes Wasserbad, giesst die koncentrirte salzsaure Lösung von 200 g frischem Zinnchlorür zu dem Quecksilber, erwärmt unter Umrühren mit einem Porzellanspatel, bis alles Quecksilber zusammengelaufen ist, wäscht das Quecksilber in der Schale durch fliessendes Wasser, trocknet es mit sauberen Handtüchern und giesst es durch ein durchstossenes Papierfilter in die starkwandige Porzellan-Vorrathsflasche.

War das Quecksilber sehr stark verunreinigt, dann wird ein entsprechend grösserer Eisenchloridzusatz angewendet.

Kupfer.

Für die Untersuchung kupferhaltiger Substanzen (Erze, Rohprodukte, das Metall und seine Legirungen) stehen fast ausschliesslich nasse Proben in Anwendung. Die trockenen Proben[1]) sind umständlich, zeitraubend und zumeist ungenau. Nur beim Probiren von Erzen mit gediegenem Kupfer, wie es auf den Hüttenwerken am Oberen See üblich, erhält man genaue Resultate. Im englischen und amerikanischen Erzhandel werden die auf trockenem Wege ermittelten Gehalte vielfach zu Grunde gelegt, in Deutschland sind nur nasse Probirmethoden üblich.

Die Untersuchungsmethoden für den nassen Weg sind sehr zahlreich; man unterscheidet gewichtsanalytische, maassanalytische und kolorimetrische. Natürlich ist die Beschaffenheit der Substanz, die anzuwendende Zeit und die geforderte Genauigkeit auch hier entscheidend für die Auswahl der Methode. Erze, Zwischen- und Rohprodukte werden nach sehr verschiedenen Methoden der drei erwähnten Gruppen untersucht, das Metall des Handels und seine Legirungen dagegen fast nur auf gewichtsanalytischem Wege.

Gegenstand der Untersuchung sind:

Kupfererze:

Gediegen Kupfer, meist sehr rein, in grossen Massen am Lake Superior, Neu-Mexiko (Baja California) und Chile vorkommend.

Oxydische Kupfererze: Rothkupfererz (Cuprit) mit 88,8 %

[1]) Siehe Kerl, Metallurg. Probirkunst, II. Auflage und Kerl, Probirbuch II. Auflage.

Kupfer, Malachit, $CuCO_3 + CuH_2O_2$, mit 57,4 % Kupfer. Lasur, $2\,CuCO_3 + CuH_2O_2$, mit 55,2 % Kupfer. Kieselkupfer, wasserhaltige Silikate mit 35—40 % Kupfergehalt. Atacamit, $CuCl_2 . 3\,CuO_2H_2$, mit 59,4 % Kupfer. Ausserdem zahlreiche Phosphate, Arsenate und Sulfate.

Geschwefelte Erze: Kupferkies, $CuFeS_2$, 34,6 % Kupfer enthaltend. Buntkupferkies, annähernd Cu_3FeS_3, mit 42—70 % Kupfer. Kupferglanz, Cu_2S, 79,9 % Kupfer; Kupferindig, CuS, mit 66,5 % Kupfer. Enargit ($4\,CuS + Cu_2S + As_2S_3$) mit 48,4 % Kupfer.

Fahlerze, Sulfosalze mit As_2S_3 und Sb_2S_3 als Sulfosäuren, Cu_2S, Ag_2S, FeS, ZnS, HgS als Sulfobasen. Reich an Kupfer und arm an Silber sind die Arsenfahlerze, während die Antimonfahlerze oft einen hohen Silbergehalt besitzen; Kupfergehalt: 15—43 %, Silber: 0—35 %, Quecksilber: 0—18 %.

Das meiste Kupfer wird aus Kupferkies gewonnen. Für Deutschland besitzt der im Mansfeldschen vorkommende Kupferschiefer besondere Bedeutung, von dem ca. 500000 Tonnen jährlich verhüttet werden. Es ist ein bituminöser Schiefer der Zechsteinformation, der Kupferkies, Buntkupferkies, Schwefelkies, Kupferglanz, Silberglanz und Rothnickelkies in sehr feiner Vertheilung eingesprengt enthält und einen durchschnittlichen Gehalt von 2,75 % Kupfer und 0,015 % Silber besitzt.

Die vorerwähnten Kupfererze kommen häufig zusammen mit Bleierzen, Zinkerzen, Schwefelkies, Antimonglanz, Arsenkiesen etc. vor. Im Hüttenbetriebe wie auch im Handel sind ärmere und reichere

Kupfersteine vielfach Gegenstand der Untersuchung. Kupfersteine sind komplexe Gemische von Schwefelmetallen, die ausser Kupfer, Silber, Eisen, Blei, Zink häufig auch kleinere Mengen von Nickel, Kobalt, Zinn, Arsen, Antimon etc. etc. enthalten und in den technischen Laboratorien gewöhnlich nur auf ihren Gehalt an Kupfer, Blei und Silber untersucht werden. Im reinsten Zustande entspricht die Zusammensetzung des Kupfersteins nahezu der Formel Cu_2S.

Die **Kupferspeisen** enthalten Kupfer, Silber, Eisen, Nickel etc., hauptsächlich an Antimon gebunden.

Kupferschlacken sind mit Ausnahme der Raffinirschlacken arm an Kupfer.

Schwarzkupfer ist das im Hüttenbetriebe erhaltene unreine Kupfer, das bis zu 95 % Kupfer, häufig Silber und wenig Gold enthält, stets durch Eisen und Schwefel, gewöhnlich aber auch durch Blei, Zink, Wismuth, Nickel, Arsen, Antimon etc. mehr oder weniger verunreinigt ist.

Cementkupfer, unreines, aus Laugen durch Eisen gefälltes Kupfer.

Garkupfer, Raffinadkupfer des Handels, enthält gewöhnlich über 99 % Kupfer, stets etwas Sauerstoff (als Kupferoxydul), häufig etwas Silber (bis 0,03 %) und als Verunreinigungen geringe Mengen der im

Schwarzkupfer vorkommenden Metalle, sowie Spuren von Schwefel, manchmal Selen und Tellur.

Elektrolytisches Kupfer des Handels ist fast chemisch rein und manchmal durch Spuren von Wismuth, Antimon und Arsen verunreinigt.

Die sehr zahlreichen **Kupferlegirungen** enthalten sehr schwankende Mengen von Kupfer, Zinn, Zink, Nickel, Blei etc. etc.

Kupferkrätzen, Kupferaschen, Glühspan, Fegsel etc.

Vitriollaugen und Verkupferungsbäder.

Kupferhaltige Kiesabbrände.

Gewichtsanalytische Methoden.

Sie bezwecken die Abscheidung des Kupfers als Metall (schwedische Probe, elektrolytische Bestimmung) oder seine Ueberführung in Sulfür oder Rhodanür. Am häufigsten wird die elektrolytische Bestimmung ausgeführt.

Auflösung der Probesubstanzen.

Malachit, Lasur, Kupferschwärze, Phosphate und Arsenate lösen sich leicht in verdünnter, heisser Schwefelsäure oder Salzsäure auf, Rothkupfererz wird in schwacher Salpetersäure gelöst; geschwefelte Erze, wie Kupferkies, Buntkupferkies, Kupferglanz, Kupferindig, Enargit, Fahlerze etc. und Kupfersteine behandelt man im sehr fein gepulverten Zustande im bauchigen Glaskolben (schräg auf das geheizte Sandbad gelegt) mit starker Salpetersäure, ev. unter Zusatz von Weinsäure (Fahlerze), oder mit Königswasser, aus 1 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Salzsäure gemischt. Nach der Einwirkung desselben setzt man häufig einen Ueberschuss von koncentrirter Schwefelsäure zu und kocht dann bis zum Auftreten der weissen Dämpfe von H_2SO_4 auf dem Sandbade ein.

Die Kupfersilikate und Schlacken werden durch fortgesetztes Kochen mit 50%iger Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure zerlegt, schneller durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Fluorkalium in der Platinschale und darauf folgendes stärkeres Erhitzen zur Zersetzung der Fluormetalle.

Schwarzkupfer und Garkupfer löst man in Salpetersäure; Kupferaschen, Fegsel etc. behandelt man nach der Zerstörung der organischen Verunreinigungen durch Brennen ebenfalls mit Salpetersäure oder Königswasser. Die Kupferlegirungen löst bezw. zerlegt man durch Salpetersäure.

1. Die von Kerl modificirte schwedische Probe.

Man fällt das Kupfer aus der mässig koncentrirten schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch metallisches Eisen oder Zink (auch Kadmium) in der Wärme aus, reinigt, sammelt und trocknet das schwammige Metall, wägt es als solches oder nach dem Glühen bei Luftzutritt als Kupferoxyd.

Die schnell auszuführende Methode wird vielfach auf Erze, Kupfersteine und Vitriollaugen angewendet und giebt gute Resultate, wenn sonstige, durch Eisen oder Zink fällbare Metalle (Blei, Wismuth, Antimon, Arsen etc.) nicht zugegen sind.

Als Beispiel sei die Bestimmung des Kupfergehaltes in einem mit Schwefelkies, Zinkblende und Bleiglanz gemischten Kupferkiese mit quarziger Gangart beschrieben.

5 g des sehr fein gepulverten Erzes werden mit Hilfe eines polirten Trichters aus Neusilber, sogen. Kupferoxydtrichter der organischen Laboratorien, in einen etwa 250 ccm fassenden „Erlenmeyer-Kolben“[1]) gebracht, darin mit 50 ccm Königswasser[2]) übergossen, der Kolben umgeschwenkt und schräg auf das geheizte Sandbad gelegt. Wenn nach etwa einer halben Stunde keine Einwirkung des Königswassers mehr wahrnehmbar ist, nimmt man vom Feuer, setzt 10 ccm koncentrirte Schwefelsäure hinzu, legt wieder auf das Sandbad und lässt so lange einkochen, bis aus der Salzmasse dicke, weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Der erkaltete Kolbeninhalt muss breiig sein, freie Schwefelsäure enthalten; ist er durch zu langes Erhitzen trocken geworden, so giebt man 10 ccm 50 %ige Schwefelsäure in den Kolben, durchfeuchtet damit die feste Masse und erhitzt 5—10 Minuten auf dem Sandbade. Man setzt darauf 50 ccm Wasser hinzu, schwenkt um, legt auf das Sandbad und lässt schliesslich 5 Minuten kochen.

Die gelblich-grüne Lösung enthält alles Kupfer als Sulfat, ferner Ferrisulfat und Zinksulfat, ungelöst ist Bleisulfat, die Gangart und etwas Schwefel. Letzterer muss von reingelber Farbe sein, anderenfalls enthält er unzersetzte Erzpartikel eingeschlossen, was besonders dann eintritt, wenn das Erzpulver nicht genügend fein gerieben war.

Man kühlt den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser ab und filtrirt die Lösung nach $^1/_4$ Stunde in einen ebensolchen Kolben. Will man den Bleigehalt im Erz bestimmen, so spült man das Ungelöste möglichst mit der Spritzflasche aus dem schräg nach unten ge-

---

[1]) B. Kerl hat derartige Kolben lange vor Erlenmeyer benutzt.

[2]) Zum annähernd genauen Abmessen von Säuren, Laugen, Ammoniak, Wasser etc. benutzt man graduirte Messkelche.

haltenen Kolben auf das Filter, reibt das an der Wandung Haftende mit dem Gummiwischer los, bringt es auf das Filter und wäscht 3 bis 4 mal mit schwach schwefelsaurem Wasser aus. Den Rückstand (unreines Bleisulfat) extrahirt man entweder mit einer kochenden, concentrirten Lösung von neutralem Ammoniumacetat, verdünnt die Lösung und fällt daraus reines Bleisulfat durch Uebersättigen mit Schwefelsäure, oder man trocknet ihn, verascht das Filter und verschmilzt Substanz und Filterasche mit Pottasche und Mehl und Eisen im Bleischerben auf metallisches Blei (siehe trockene Bleiproben S. 250).

Zur Ausfällung des Kupfers setzt man zu der grünen Lösung zunächst 5 ccm konc. Schwefelsäure, schwenkt um und lässt in den schräg gehaltenen Kolben 2 Stücke Eisendraht (2—2,5 mm stark, 30 mm lang) gleiten, bedeckt den Kolben mit einem vor der Glasbläserlampe hergestellten Trichterchen mit weitem und abgeschrägtem Rohr und stellt ihn auf das geheizte Sandbad. Das Eisen überzieht sich sofort mit Kupfer, es entwickelt sich Wasserstoff, und nach etwa $^1/_2$ Stunde hat die Flüssigkeit eine blassgrünliche Färbung angenommen, die sich nicht mehr ändert; das abgeschiedene rothe und schwammige Kupfer umhüllt die Reste der Drahtstücke. Wenn ein 1 Minute lang in die Flüssigkeit getauchter dünner, blanker Eisendraht sich nicht mehr kupferroth überzieht, ist die Ausfällung des Kupfers beendet. Man nimmt den Kolben vom Sandbade, füllt ihn mit kaltem Wasser an, dekantirt nach 2 Minuten, wiederholt dies mit kaltem und 2 mal mit ausgekochtem heissen Wasser, füllt wieder mit kaltem Wasser, stülpt eine Schale oder besser einen Porzellanuntersatz über den Kolben, kippt um, stellt auf die Tischplatte und lässt durch Hinundherbewegen des etwas schräg gehaltenen Kolbens etwa 30—50 ccm Wasser, zusammen mit dem schwammigen Kupfer und den Eisenresten nach aussen gelangen. Damit kein Kupfer an der Kolbenwandung haften bleibt, versetzt man das darin befindliche Wasser in Rotation, schiebt dann den Kolben vorsichtig zur Seite, entfernt das noch am Eisen haftende Kupfer unter Wasser mit den Fingern, nimmt die Eisenreste heraus, hebt dann Untersatz und Kolben in die Höhe, zieht den Kolben, mit der Wandung unter Wasser, nach der Seite ab und lässt das Wasser in ein geräumiges Becherglas stürzen. Alsdann giesst man das den Kupferschwamm bedeckende Wasser vorsichtig ab, giesst kochendes Wasser darauf, dekantirt, giesst etwa 10 ccm absoluten Alkohol auf das Kupfer, schwenkt um, dekantirt nach 2 Minuten und stellt dann die Schale oder den Untersatz mit dem von wässerigem Alkohol durchfeuchteten Kupfer zum Trocknen in ein etwa 120° warmes Luftbad oder auf ein mässig geheiztes Sandbad. Wenn staubig trocken, wird das Kupfer mit Hilfe eines Pinsels oder einer Federfahne auf Glanzpapier gebracht, von da in das tarirte Wage-

schälchen, gewogen, nochmals $^1/_4$ Stunde getrocknet u. s. w. bis zum konstanten Gewicht.

Hat sich auf dem Boden des Becherglases, welches die Waschwasser aufgenommen hatte, ein rother Absatz von Kupfer gebildet, so hebert man die Flüssigkeit ab, sammelt die kleine Menge Kupfer auf einem Filter, trocknet dies, verascht, glüht, wägt das schwarze Kupferoxyd und rechnet das darin enthaltene Kupfer ($CuO \times 0{,}798 = Cu$) dem Proberesultate hinzu.

Beim Trocknen auf dem Sandbade zu heiss gewordenes und dadurch zum Theil in Kupferoxyd übergegangenes Fällkupfer führt man durch mässiges Glühen[1]) (auf einem Röstscherben, Meissener Glühschälchen oder im Porzellantiegel) in der offenen Muffel resp. über dem Bunsen-Brenner in Kupferoxyd über. Hierbei verbrennen auch die Spuren von Kohlenstoff, welche aus dem Eisen in das Fällkupfer gerathen sind. Das gewogene Kupferoxyd löst man in Salzsäure, verdünnt die Lösung, übersättigt mit Ammoniak und erwärmt. Eine erhebliche Verunreinigung des Fällkupfers giebt sich hierbei durch eine entsprechende Abscheidung von Eisenhydroxyd zu erkennen; man sammelt dasselbe auf einem Filter, trocknet, glüht und wägt und bringt das Gewicht des Eisenoxyds von dem schon ermittelten des unreinen Kupferoxyds in Abzug. $CuO \times 0{,}7988 = Cu$.

Man kann auch nach beendeter Ausfällung des Kupfers bis zur vollständigen Auflösung des Eisens weiter erhitzen, dann sofort filtriren, anfangs mit kaltem, hinterher mit heissem Wasser auswaschen, trocknen, im Porzellantiegel in der Muffel glühen und das Kupfer als CuO wägen. Prüfung auf Eisen wie vorher. Durch das Dekantiren bez. Auswaschen mit kaltem Wasser sucht man die Abscheidung von basischem Ferrisulfat zu vermeiden.

Zink und Kadmium in Form von Stäbchen, Blechstreifen oder Granalien eignen sich ebenfalls zur Ausfällung des Kupfers. Das Zink muss frei von Blei sein. Da es sich unter stürmischer Wasserstoffentwickelung löst und dadurch die Bildung sehr fein vertheilten, sich sehr langsam absetzenden Kupfers veranlasst, ist seine Anwendung nicht zu empfehlen. In der Lösung vorhandenes Nickel wird durch Zink theilweise gefällt. Man löst den Ueberschuss von Zink oder Kadmium vollständig auf, dekantirt oder filtrirt u. s. w. In amerikanischen Laboratorien wird vielfach kupferfreies Aluminium in Form eines dicken, an den Enden umgebogenen Blechstreifens zur Ausfällung des Kupfers verwendet, nach dem Dekantiren mit Wasser das schwammige und das

[1]) Kupferoxyd geht in hoher Temperatur (Gelbgluth) z. Th. in Kupferoxydul über.

am Aluminium haftende Kupfer in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht und ihr Kupfergehalt durch Titration mit Cyankaliumlösung ermittelt (siehe S. 204 Parkes' Cyankaliummethode).

Einfluss anderer Metalle. Das Proberesultat wird durch die Anwesenheit derjenigen Metalle beeinträchtigt, welche ebenfalls aus der schwefelsauren oder salzsauren Lösung durch Eisen, Zink oder Kadmium gefällt werden und in das Fällkupfer gehen.

Zur Abscheidung des oft vorhandenen Bleis verfährt man wie oben, dampft nach der Einwirkung des Königswassers mit überschüssiger Schwefelsäure ein u. s. w. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt auch Silber und ein Theil des etwa vorhandenen Antimons ungelöst. Die so gewonnene Lösung enthält an Verunreinigungen sehr häufig Arsen und Antimon, seltener Zinn, Wismuth und Quecksilber und giebt ein Fällkupfer, das nicht rein kupferroth, sondern dunkler gefärbt bis schwarz ist.

Durch Glühen des derart verunreinigten Kupfers im Glühschälchen oder auf dem Röstscherben geht Quecksilber fort, auch Arsen und Antimon werden hierbei zum grössten Theil verflüchtigt. Auflösen des noch verunreinigten Kupferoxyds in Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Aufkochen, Uebersättigen mit Ammoniak und Filtriren liefert eine Kupferlösung, die sich zur Titration mit Cyankaliumlösung (s. S. 204) eignet.

2. Die elektrolytische Kupferbestimmung[1]).

Auf Grund eines Preisausschreibens der Mansfeldschen Ober-Berg- und Hüttendirektion vom Jahre 1867, welches eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen (Kupferschiefern) und Hüttenprodukten forderte, hatte C. Luckow[2]) sein später prämiirtes elektrolytisches Verfahren eingereicht, das noch heute als das beste zu bezeichnen ist und seinerzeit den Anstoss zur Aufsuchung sonstiger, für

[1]) Zahlreiche Abhandlungen in der „Zeitschrift für analytische Chemie", der „Berg- und Hüttenmännischen Zeitung", „Dingler's Journal", der „Chemiker-Zeitung" u. a.

Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 495 f.

Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl., Berlin, Julius Springer, 1897.

Dr. Bernhard Neumann giebt in seiner 1896 im Verlage von W. Knapp, Halle a. S., erschienenen Schrift „Die Elektrolyse als Hülfsmittel der analytischen Chemie" eine vollständige Litteraturzusammenstellung und sehr dankenswerthe Mittheilungen über die in der Praxis erprobten elektrolytischen Methoden.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie VIII, S. 23.

die analytische Praxis brauchbarer Bestimmungsmethoden auf elektrolytischem Wege gab.

Das Verfahren von Luckow und alle später vorgeschlagenen Methoden bezwecken die quantitative Abscheidung des Kupfers aus Lösungen als festhaftenden und metallisch reinen Ueberzug auf einem gewogenen Platinapparate in Form eines Blechcylinders, Conus, einer Schale oder eines Tiegels.

Nur die Methoden der galvanischen Ausfällung des Metalls aus saurer, salpetersaurer und aus schwefelsaurer Lösung besitzen praktische Bedeutung und sind allgemein eingeführt.

Fig. 63.

Fig. 64.

Als Stromquelle benutzt man galvanische Elemente, Thermosäulen und Akkumulatoren, letztere überall, wo täglich zahlreiche elektrolytische Bestimmungen auszuführen sind.

Für vereinzelt vorkommende Bestimmungen von Kupfer, Nickel und Kobalt, Zink u. s. w. genügt eine Batterie von 4—8 grossen, hintereinander geschalteten Meidinger-Elementen[1]), sogen. Ballonelementen (Fig. 63) oder von der amerikanischen Form (Fig. 64); ausnahmsweise werden auch einige Bunsen- oder Grove-Elemente gebraucht.

[In das grosse Glas des Ballonelementes (Fig. 63) giebt man eine wässrige Auflösung von 15—30 g Bittersalz und so viel Wasser, dass der auf der Einschnürung des Glases ruhende Zinkcylinder nach dem Einsetzen des Ballons vollständig von der Lösung bedeckt ist.

[1]) Von Keiser & Schmidt, Berlin N., Johannisstr. 20, zu beziehen.

Man füllt den Ballon ganz mit grobzerstossenen Krystallen von Kupfervitriol und Wasser und setzt den mit einer kurzen Glasröhre von 2—3 mm lichter Weite versehenen Kork fest auf. Zuerst wird das kleine Glas eingesetzt, da hinein der Kupferblechcylinder, dann der Zinkcylinder und schliesslich der Ballon. Der an den Kupfercylinder angenietete Draht ist mit Guttapercha isolirt. In einem Raume mit wenig schwankender Temperatur aufbewahrt, sind die Ballonelemente 5—6 Monate hindurch brauchbar.

Das amerikanische Meidinger-Element (Fig. 64) wird ganz mit Bittersalzlösung gefüllt, ca. 100 g Kupfervitriol in Stücken eingetragen und von Zeit zu Zeit neue Zusätze davon gemacht.]

Wegen der geringen Stromstärke der Meidinger-Elemente (6 geben ca. 0,15 Ampère) erfordern die damit auszuführenden Elektrolysen viel Zeit; die vollständige Abscheidung von 0,5—1 g Kupfer z. B. dauert 12—18 Stunden. Mit 2 Bunsen-Elementen von 20 cm Höhe lassen sich gleichzeitig 4 solcher Kupferbestimmungen in 6—8 Stunden ausführen, wenn die betreffenden Lösungen annähernd gleiche Gehalte an Kupfer und freier Säure besitzen.

Die Stromstärke der Batterie wird gewöhnlich durch die Knallgasentwicklung in einem mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gefüllten Voltameter kontrolirt, das zusammen mit der zu elektrolysirenden Probe in den Stromkreis eingeschaltet wird. Zu hohe Stromstärke reducirt man durch Ausschalten einiger Elemente oder indem man Widerstände (aus Drähten oder Blechstreifen von Nickellegirungen) einschaltet. Im Allgemeinen sind Elemente nur zur Ausfällung von Metallen aus reinen Lösungen geeignet, nicht zu elektrolytischen Trennungen.

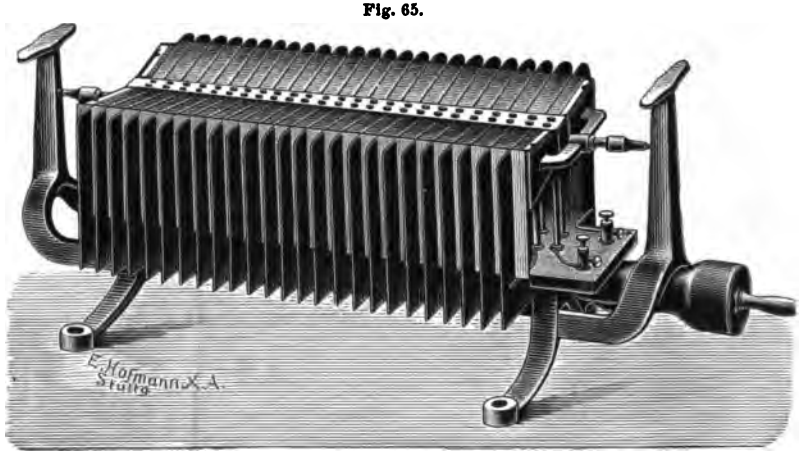
Weit brauchbarer als galvanische Elemente ist die mit Leuchtgas zu heizende Thermosäule von Gülcher[1]) (Fig. 65), welche die älteren Konstruktionen von Noë und Clamond erheblich übertrifft. Sie enthält 50 hintereinander geschaltete Thermoelemente, die aus je einem Nickelröhrchen bestehen, welches an seinem oberen Ende durch Umgiessen mit einer Platte aus einer Art Kupferstein verbunden ist. Die Verbindungsstelle wird durch Gas erhitzt, welches mit angesaugter Luft von einem horizontal liegenden Hauptrohre aus durch die Nickelröhrchen jedem einzelnen Elemente zugeführt wird. Bei konstantem, event. regulirtem Gasdrucke giebt diese Säule mit einem stündlichen Gasverbrauche von 200 Litern einen ganz konstanten Strom von 4,5 Ampère bei 3,6 Volt Spannung und kommt somit der Leistung zweier grosser und frisch gefüllter Bunsenelemente gleich. Mit einer solchen Thermosäule lassen sich alle elektrolytischen Fällungen und Trennungen

[1]) Von Julius Pintsch, Berlin O., Andreasstr. 72—73, für Mk. 150 zu beziehen.

ausführen; sie ist ausserdem auch bei gasanalytischen Arbeiten (Erglühen des Platindrahtes für die Methanverbrennung, Treiben des Induktionsapparates) recht gut zu brauchen.

Man benutzt sie zweckmässig in Verbindung mit Akkumulatoren, die man mit der ununterbrochen geheizten Thermosäule nebenher ladet. Wiederholtes Ausserbetriebsetzen und Wiederanzünden schädigt die Thermosäule in ihrer Leistung allmählich dadurch, dass an der erhitzten Verbindungsstelle von Nickelröhrchen und Kupferstein im letzteren Risse entstehen und der Kontakt leidet.

Fig. 65.



Akkumulatoren bilden zweifellos die beste Stromquelle für analytisch-elektrolytische Arbeiten in grösserem Umfange.

Nach A. Classen's Vorgange in der technischen Hochschule zu Aachen haben sich zahlreiche grössere Laboratorien, besonders auch solche der Blei- und Kupferhüttenwerke, Akkumulatoren in Verbindung mit einer zum Laden bestimmten Dynamomaschine beschafft und bewältigen damit eine erstaunliche Anzahl täglicher Analysen.

H. Nissenson und Rüst[1]) machten sehr werthvolle Mittheilungen über eine derartige Einrichtung in ihrer „Beschreibung des elektrolytischen Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg und in Westfalen". Als Stromquelle dienen dort einige grössere Akkumulatoren, die mit einem zweipferdigen Lahmeyer-Dampfdynamo geladen werden. Nach den Methoden von Classen u. A. können dort täglich von zwei Chemikern und drei Gehülfen ausgeführt werden: 32 Blei- oder 32 Antimon- oder 16 Kupfer-, oder auch je 24 Nickel- oder Kobaltbestimmungen.

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1893, S. 429 f.

Im Laboratorium der Mansfeldschen Kupferschieferbauenden Gewerkschaft zu Eisleben werden täglich sehr zahlreiche Kupferbestimmungen mit einer von Dr. G. Langbein & Co., Leipzig, gelieferten Einrichtung (Dynamo und Akkumulatoren) gemacht.

Verf. ist im Probirlaboratorium der Kgl. Bergakademie mit den Akkumulatoren der „Akkumulatoren- und Elektricitätswerke Akt.-Ges. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin SO., Köpenickerstr. 154“ sehr zufrieden. Die genannte Firma besorgt auch das Laden für eine geringe Entschädigung.

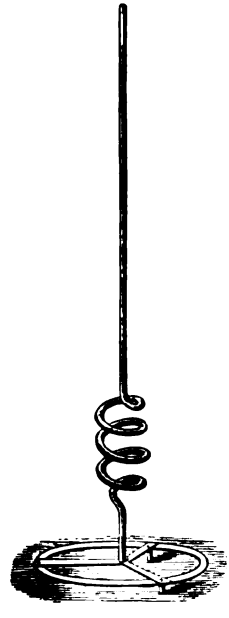
Ueber die Benutzung der Akkumulatoren, die Messung und Regulirung der Stromstärke u. s. w. siehe Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, IV. Aufl.

Platinapparate und Stative.

a) Die zuerst im gewerkschaftlichen Laboratorium zu Eisleben benutzten Apparate sind: der für kleinere Kupfermengen bestimmte Platinblechcylinder (— Elektrode) und die dazu gehörige aus Platin-

Fig. 66.

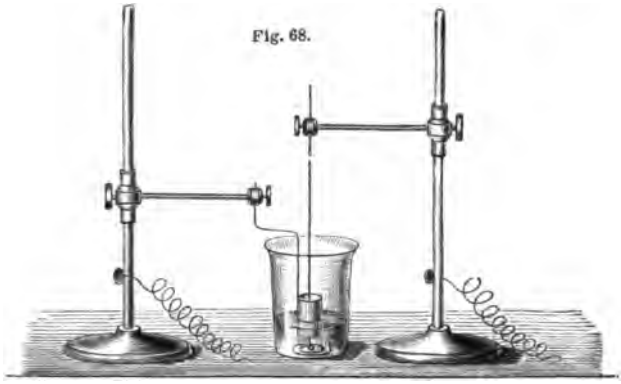
Fig. 67.



draht gefertigte + Elektrode (Fig. 68 S. 190); ferner der für kupferreiche Lösungen angewendete grössere geschlitzte Konus nebst + Elektrode (Fig. 66 und 67). Aus den Figuren 68 und 69 ist die Zusammenstellung des Apparates ersichtlich.

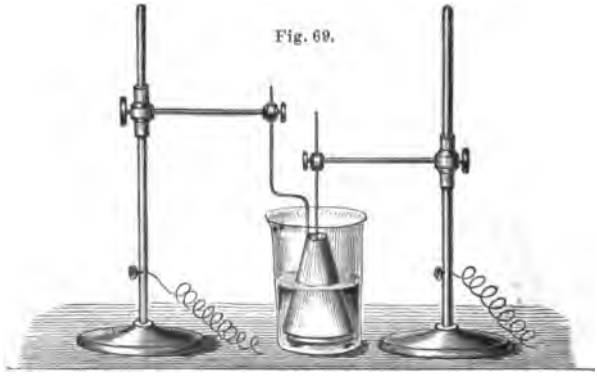
Nach Dr. A. Hase (ehemals Chemiker der Kgl. Geschützgiesserei Spandau) befestigt man beide Elektroden an einem Querarme, der in der Mitte durch Hartgummi oder ein dickes Stück Glasstab isolirend getheilt ist (von Paul Altmann, Berlin NW., zu beziehen).

Fig. 68.



Cylinder und Konus gestatten die Elektrolyse in Gegenwart ungelöster, auf dem Boden des Glases liegender Substanzen wie Gangart etc. und eignen sich deshalb besonders für die Kupferfällung aus der unfil-

Fig. 69.



trirten Lösung, die man durch Einkochen der Proben von gebranntem Kupferschiefer (oder anderen Erzen) mit Salpetersäure und Schwefelsäure und Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhält.

b) Die aus dünnem Platinblech (mit ca. 10% Iridiumgehalt) geschlagene oder gedrückte Schale nach Classen (Fig. 70 und 71, Schale und + Elektrode in halber nat. Grösse), etwa 35 g schwer, Durchmesser

9 cm, 4,2 cm tief, 250 ccm Inhalt und die als + Elektrode dienende, an einem starken Platindrahte befestigte, vielfach durchlochte Platinscheibe von 4,5 cm Durchmesser. (Für die Ausfällung des Bleis als Superoxyd wird eine innen durch das Sandstrahlgebläse „mattirte" Schale angewendet, an deren Oberfläche das PbO_2 besser haftet als an der glatten der gewöhnlichen Schale.)

Fig. 70.

Die Schale wird auf den mit 3 Platinkontaktstiften versehenen Metallring des Stativs (Fig. 72) gestellt und die + Elektrode bei *e* festgeschraubt. Ring und Querarm sind an dem massiven Glasstabe *G* des Stativs befestigt; *n* und *p* sind die beiden Polschrauben.

Fig. 71.

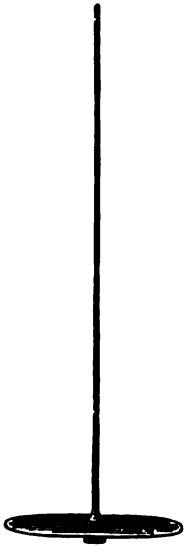
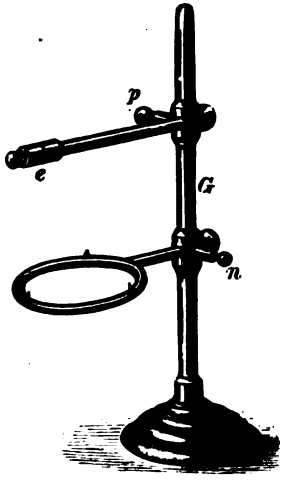


Fig. 72.

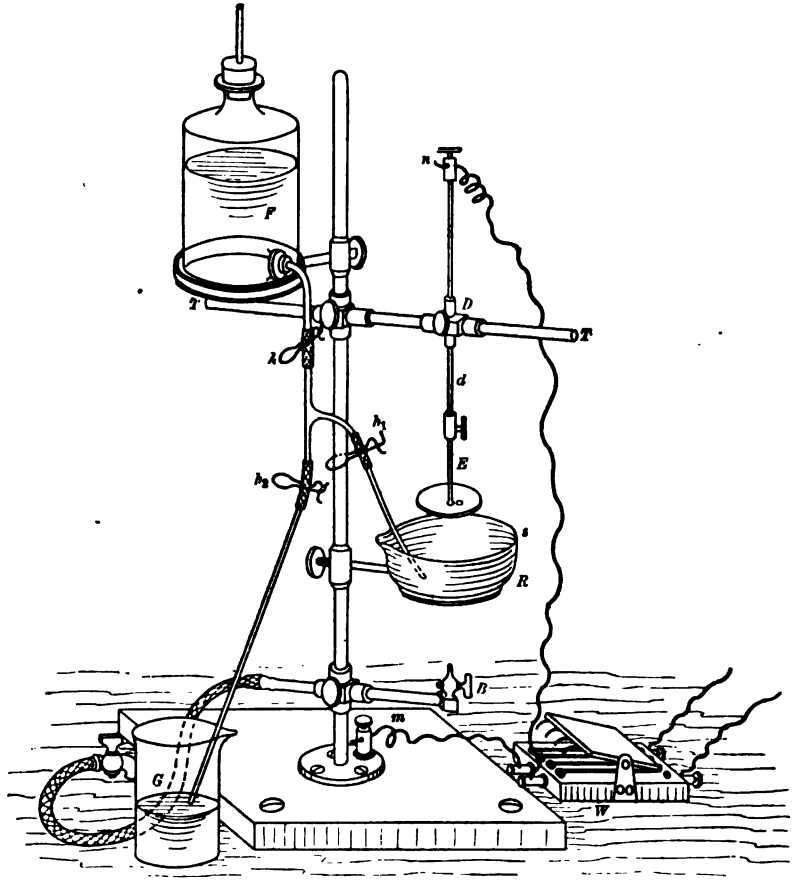


Diese Anordnung gestattet ein Erwärmen des Inhaltes der Schale durch einen darunter gestellten Bunsenbrenner mit kleiner Flamme; ein etwa 1 cm unter der Platinschale durch einen Dreifuss gehaltenes Schälchen aus dünner Asbestpappe bewirkt dabei eine gleichmässige Vertheilung der Wärmezufuhr.

Verluste durch Verspritzen von Flüssigkeit durch die aufsteigenden Gasbläschen werden bei Anwendung des Cylinders, des Konus und der

Classen'schen Schale durch Bedecken der betreffenden Gefässe mit den beiden Hälften eines durchgeschnittenen Uhrglases vermieden, deren Kanten man wegen der Drähte an den entsprechenden Stellen eingefeilt hat (kleine Rundfeile und Terpentinöl).

Fig. 73.

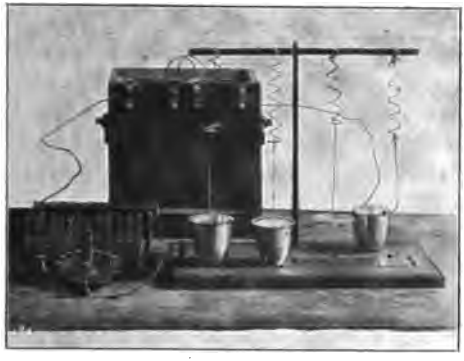


Recht praktisch ist das von v. Klobukow konstruirte Universalstativ (Fig. 73) für das Arbeiten mit der Classen'schen Schale.

c) Der Apparat von R. Finkener, bestehend aus einem 60—70 g schweren Platintiegel von 150 ccm Inhalt, 65 cm Höhe und 60 mm oberer Weite, der aus gewundenem Platindraht resp. Draht mit angeschmolzenem Blechstück hergestellten + Elektrode, die ein durchbohrtes

Uhrglas trägt und dem dazu gehörigen Stativ. Die Fig. 74 zeigt einen Akkumulator (2 Zellen in Celluloid), einen aus Neusilberdrähten bestehenden „Widerstand“ bis zu 5 Ohm und ein vom Verf. mit Vorliebe benutztes Stativ mit Schieferplatte und vergoldetem Kupferstreifen zur gleichzeitigen Ausführung von 4 Elektrolysen.

Fig. 74.



Die Apparate von Herpin und Riche (siehe Classen, Elektrolyse) sind durchaus brauchbar, werden aber weniger häufig angewendet; Riche benutzte schon das von Classen adoptirte Stativ mit starker Glasstange für seinen Apparat.

Ausführung der Elektrolyse.

Die salpetersaure Lösung soll höchstens 10 % Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 enthalten, wenn andere Metalle ausser Kupfer zugegen sind; für reine Kupferlösungen genügen 3 %. Schwefelsaure Lösungen enthalten zweckmässig 3—5 % H_2SO_4 und 0,5 % Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Ohne Zusatz von etwas Salpetersäure fällt das Kupfer leicht schwammig aus, es haftet dann nicht fest an der Wandung des Konus, der Schale oder des Tiegels, wodurch beim Abspülen bez. Ausspülen Verluste entstehen.

Bei der Analyse der meisten Kupferlegirungen erhält man nach der Abscheidung des Zinns und dem Eindampfen der salpetersauren Lösung mit Zusatz von Schwefelsäure zur Abscheidung des Bleis eine Sulfatlösung, die sich sowohl zur elektrolytischen Abscheidung des Kupfers, als auch zur späteren Ausfällung des Zinks oder Nickels eignet. Man vermeidet in diesen Fällen einen grösseren Zusatz von Salpetersäure, weil diese durch die Elektrolyse zum grössten Theil in

Ammoniumnitrat umgewandelt wird. Letzteres stört die elektrolytische Ausfällung des Nickels (aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung) und verzögert auch die quantitative Ausfällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus der neutralisirten und stark verdünnten Lösung.

Mässiges Erwärmen der Kupferlösungen (auf ca. 30°) beschleunigt die Ausfällung sehr erheblich.

Der Abstand der Elektroden von einander betrage bei schwächeren Lösungen 5 mm, bei stärkeren 10 mm.

Bei Anwendung eines Stromes von 1—1,5 Ampère (für 100 qcm Kathodenfläche) und 2,2—2,7 Volt Spannung ist die quantitative Abscheidung von 1 g Kupfer in 6—7 Stunden beendet, bei geringerer Stromstärke verlangsamt sich die Abscheidung entsprechend. Man darf nie verabsäumen zu prüfen, ob die Ausfällung eine vollständige ist. Zu dem Zwecke verdünnt man die Lösung im Glase, der Schale oder dem Tiegel durch Zusatz von 10—20 ccm Wasser, mischt und lässt den Strom noch $^1/_2$—1 Stunde einwirken. Hat sich nach dieser Zeit kein Hauch von Kupfer auf der vorher nicht benetzten Platinfläche abgeschieden, so ist die Ausfällung beendet; Spuren von Kupfer können trotzdem noch in der Lösung sein. Andernfalls wird diese Operation wiederholt, zuletzt werden auch wohl einige ccm mit der Pipette entnommen und im Reagensglase mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wobei keine Braunfärbung eintreten darf.

Nach beendeter Abscheidung des Kupfers wird die saure Lösung aus dem Becherglase oder der Schale durch Einsetzen eines Hebers entfernt und durch reines Wasser ersetzt, bis Lackmuspapier nur noch schwach geröthet wird. Dann erst unterbricht man den Strom und nimmt den Apparat auseinander. Konus oder Cylinder werden schnell in ein grösseres Glas mit Wasser getaucht, herausgenommen, ein zweites Mal mit Wasser abgespült, eine Minute auf Fliesspapier gestellt, in ein cylindrisches Gefäss mit absolutem Alkohol getaucht, wieder auf Fliesspapier gestellt und zuletzt 1—2 Minuten einige cm über einem erhitzten Blech oder einer Schale durch die aufsteigende, erhitzte Luft getrocknet. Nach 20—30 Minuten wird die Gewichtszunahme (Kupfer) auf der Wage ermittelt, der Konus in ein mit starker Salpetersäure gefülltes Glas gestellt, nach der Auflösung des Kupfers abgespült und für eine neue Elektrolyse benutzt. Sein Gewicht wird von Zeit zu Zeit, etwa alle 14 Tage, kontrolirt.

Die Schale spült man nach dem Abnehmen vom Stativ schnell 3 mal mit je 10—20 ccm Wasser und dann 1 mal mit 10 ccm absolutem Alkohol aus und trocknet sie im Luftbade bei 90° oder auf einem kochenden Wasserbade. Wenn man das Auseinandernehmen sehr schnell, etwa in einer $^1/_4$ Minute, bewirkt, kann man das Abhebern der Flüssig-

keit und die damit verbundene starke Verdünnung vermeiden, ohne dass sich mehr als einige Zehntel mg Kupfer wieder auflösen. Dies gilt besonders auch für die Benutzung des Tiegels. Man hat dann den Vortheil, z. B. die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus der entkupferten Lösung ohne zeitraubendes Eindampfen ausführen zu können. Der Tiegel wird wie die Schale ausgespült, getrocknet und nach $^1/_2$ Stunde gewogen; die an der + Elektrode haftende Flüssigkeit wird mit der Spritzflasche abgespült und der Hauptmenge hinzugefügt. Vor der Elektrolyse dürfen Cylinder und Konus nur am Draht, Schale und Tiegel nur an der Aussenfläche angefasst werden, weil sonst die von der Haut übertragene minimale Fettmenge die Abscheidung des Kupfers auf den berührten Platinflächen verzögert.

Einfluss anderer Metalle und Metalloide auf die Kupferfällung. In der Kupferlösung enthaltenes Zink, Nickel und Kobalt und kleinere Mengen von Eisen stören die Kupferausfällung nicht; viel Eisen wirkt durch auflösende Einwirkung des vorhandenen oder erst bei der Elektrolyse entstehenden Ferrisalzes auf bereits abgeschiedenes Kupfer nachtheilig. In diesem Falle verdünnt man die Lösung stark und elektrolysirt mit erhöhter Stromstärke; noch besser ist die Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff oder Natriumhyposulfit aus der schwefelsauren Lösung, Behandlung des Cu S mit Salpetersäure, bis der abgeschiedene Schwefel reingelb geworden, Filtriren und Elektrolysiren der reinen Kupferlösung.

Blei wird gewöhnlich vorher als Sulfat abgeschieden. Ist es in der salpetersauren Lösung enthalten, so scheidet es sich durch die Elektrolyse als dunkelbraunes, wasserhaltiges Bleisuperoxyd an der Anode ab. Beim Vorhandensein grösserer Bleimengen benutzt man die mattirte Platinschale als Anode und schlägt das Kupfer auf der Platinscheibe nieder. In Gegenwart von Schwefelsäure geht solche zum Theil in das Bleisuperoxyd.

Mangan giebt in Lösungen, die über 3 % HNO_3 enthalten, keine Fällung, sondern nur Violettfärbung durch Uebermangansäure; aus schwefelsauren Lösungen fällt es als dunkelbraunes, wasserhaltiges Dioxyd, das nur zum Theil an der Anode haftet und in grösserer Menge in Flocken in der Flüssigkeit schwebt.

Quecksilber geht in den Kupferniederschlag und wird zweckmässig durch Glühen oder Rösten der betreffenden Erzprobe etc. vor der Auflösung entfernt.

Silber und Wismuth scheiden sich mit dem Kupfer aus, ersteres zum Theil auch als Superoxyd an der Anode. Man fällt das Silber aus der Lösung durch eine nach der vorangegangenen Silberbestimmung genau berechnete Menge verdünnter Kochsalzlösung, filtrirt das Chlor-

silber ab und elektrolysirt. Das Silber bleibt als Ag Cl bei dem Ungelösten auf dem Filter, wenn das betreffende Erz zuerst mit Königswasser und dann mit Schwefelsäure behandelt worden war. Wismuth wird in dem Kupferniederschlage nachträglich nach dem S. 220 beschriebenen Verfahren bestimmt und in Abzug gebracht.

Zinn und nahezu alles vorhandene Antimon scheiden sich vorher ab, wenn die Probesubstanz zuerst mit Salpetersäure behandelt wurde. In Lösung befindliches Zinn bildet nach der Kupferausfällung einen grauen Ueberzug. Antimon und Arsen fallen zum kleineren Theil schon mit dem Kupfer, der grössere Theil scheidet sich erst nach Beendigung der Kupferfällung als schwarzer Ueberzug auf dem Fällkupfer aus. Spuren von As und Sb bilden eigenthümliche, schwarze, kommaähnliche Vertikalstriche auf dem Kupfer, bei viel As oder Sb schwimmen schliesslich auch schwarze Flocken davon in der Flüssigkeit.

Durch Arsen, Antimon oder beide verunreinigtes Fällkupfer wird häufig in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Beseitigung des grossen Ueberschusses von Salpetersäure eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und dann nach Parkes mit Cyankaliumlösung titrirt (s. S. 204). Da jedoch grössere As- oder Sb-Mengen hierbei den Kupfergehalt zu hoch finden lassen, ist es besser, diese Verunreinigungen schon vorher zu beseitigen. Dies kann auf verschiedene Weise bewirkt werden: Ist nur Arsen zugegen, so werden nach A. H. Low 2 ccm einer Lösung von 2 g Schwefel in 10 ccm Brom zur salzsauren Lösung gesetzt, gekocht, starke Schwefelsäure hinzugefügt und zur Trockne eingedampft. Bei Gegenwart von Antimon wird die sehr koncentrirte salzsaure Lösung nach Heath[1]) mit der Lösung von Schwefel in Brom zur Syrupskonsistenz eingedampft und nach einem weiteren Zusatze von 20 ccm reinem Brom so lange (bis fast auf 300° C.) weiter erhitzt, bis keine Dämpfe von Antimonbromür mehr entweichen. Dies Verfahren eignet sich besonders für sehr unreine Schwarzkupfersorten.

Arsen- und antimonhaltige Erze, Kupferspeisen etc. schmilzt man im sehr fein gepulverten Zustande, innig gemischt mit dem 6fachen Gewicht einer Mischung von gleichen Theilen Schwefel und wasserfreier Soda oder der 6fachen Menge entwässerten Natriumthiosulfats in einem bedeckten Porzellantiegel über einer kleinen Bunsenflamme, bis kein Schwefel mehr entweicht, extrahirt die erkaltete Schmelze mit kochendem Wasser, wäscht den Rückstand mit ausgekochtem, heissem und mit etwas Schwefelammonium versetztem Wasser aus, erwärmt ihn mit Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ein u. s. w.

Antimon, Arsen und Zinn lassen sich auch durch Digeriren mit

[1]) Chemiker-Ztg. 1898, Rep. S. 3.

einer gelben Schwefelnatriumlösung aus dem unreinen Cu S-Niederschlage entfernen.

Die Behandlung der Erze, Kupfersteine etc. mit reinem und trockenem Chlor in der Kugelröhre[1]) wobei S, As, Sb, Sn, Se, Te, Bi, auch etwas Zink und Eisen als Chloride in die Vorlage entweichen, wird in der Praxis nur selten vorgenommen, da es sich gewöhnlich nur um Einzelbestimmungen, nicht um ganze Analysen der Erze handelt.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergiebt sich die Nothwendigkeit, das Kupfer vor seiner Abscheidung durch die Elektrolyse von einer Anzahl dasselbe häufig begleitender Metalle u. s. w. auf rein chemischem Wege zu trennen.

3. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür (Cu_2S) nach Heinrich Rose[2]).

Diese sehr genaue Methode beruht in der Ausfällung des Kupfers als Cu S aus stark schwefelsaurer oder salzsaurer, eventl. erwärmter Lösung durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des sehr voluminösen, grünlichschwarzen Niederschlages, Auswaschen mit stark verdünntem und mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Schwefelwasserstoff-Wasser, Trocknen, Veraschen des Filters im Rose'schen Tiegel, Hinzufügen des Cu S und einiger dcg Schwefel, gelindes, dann sehr starkes Erhitzen (20—30 Minuten) in einem Strome von reinem und trockenem Wasserstoff, Erkaltenlassen im Wasserstoffstrome und Wägen des grauschwarzen, krystallinischen Cu_2S mit 79,849 % Kupfer.

Nach Hampe soll das Gewicht des Cu_2S nicht über 0,2—0,3 g betragen, da grössere Mengen von Cu S sich nicht in die konstante Verbindung Cu_2S überführen lassen. Nach den Erfahrungen des Verf. lässt sich 1 g Kupfer in reines Cu_2S überführen, wenn nur stark genug (z. B. mit einem Muencke-Brenner) im Wasserstoffstrome geglüht wird.

Die Methode ist besonders brauchbar für die Abscheidung des Kupfers aus Lösungen, welche keine ebenfalls aus starksaurer Lösung fällbaren Metalle (Pb, Bi, Cd, Ag, Sn, Sb) enthalten und ermöglicht eine Trennung des Kupfers von Zink, Nickel und Kobalt, Mangan und Eisen.

In den Niederschlag gegangenes Quecksilber und Arsen verflüchtigen sich beim Glühen im Wasserstoffstrome. Viel Arsen erfordert wiederholtes Glühen mit Schwefelzusatz.

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 493 und 494.

[2]) H. Rose, Handbuch d. analyt. Chemie, VI. Aufl. von R. Finkener, S. 173: Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. I, S. 186 und 187.

Ausführung. Die verdünnte Lösung muss stark sauer sein, um Mitfallen von Zink zu verhindern, 500 ccm Flüssigkeit enthalten zweckmässig 75—100 ccm der gewöhnlichen 25 %-igen Salzsäure oder 10 ccm H_2SO_4. Man erwärmt das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas im Wasserbade, bis die Lösung ca. 70° angenommen hat, und leitet H_2S im flotten Strome ein bis zur vollständigen Fällung. Zum Auswaschen auf dem Filter dient mit H_2SO_4 angesäuertes, sehr verdünntes Schwefelwasserstoffwasser; ein Rückhalt von Salzsäure in dem Niederschlage kann bei dem späteren Erhitzen einen Verlust durch Verflüchtigung von Chlorkupfer verursachen.

Da das Verfahren zeitraubend und umständlich ist, wird es selten bei technischen Untersuchungen angewendet; die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat (siehe 4) und Ueberführung des Cu S in Cu O gelingt schneller und ist hinreichend genau.

4. Die Fällung des Kupfers durch Natriumthiosulfat.

Eine wässerige Lösung von Natriumthiosulfat (unterschwefligsaurem Natron, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$) wurde zuerst von G. Vortmann[1]) und A. Orlowski[2]) als Ersatz für Schwefelwasserstoff bei qualitativen Analysen, späterhin auch zur quantitativen Abscheidung des Kupfers empfohlen, das nach Vortmann und Orlowski schliesslich als Cu_2S zu wägen war. Vortmann empfahl dies Verfahren auch zur Trennung des Kupfers vom Cadmium, das aus saurer Lösung nicht durch $Na_2S_2O_3$ gefällt wird. H. Nissenson und B. Neumann[3]) haben diese Methode abgeändert und erheblich vereinfacht, indem sie das Cu S durch Rösten im Porzellantiegel in reines, wägbares Kupferoxyd überführen. Dies modificirte Verfahren ist durchaus empfehlenswerth und in vielen technischen Laboratorien eingeführt.

Nissenson und Neumann analysiren Kupfersteine und Kupferbleisteine, die ausser Kupfer, Blei und Schwefel viel Eisen, häufig auch Zink und Arsen enthalten, in folgender Weise: 1 g der feingepulverten Probe wird im Erlenmeyerkolben auf dem Sandbade in 7—10 ccm HNO_3 (1,4 spec. Gew.) gelöst, die Lösung nach Zusatz von 10 ccm destillirter H_2SO_4 bis zum Auftreten weisser Dämpfe von H_2SO_4 eingekocht, der erkaltete Rückstand mit Wasser aufgenommen, Silber durch einige Tropfen Salzsäure gefällt, abgekühlt, Bleisulfat, Kieselsäure und Chlorsilber auf einem Filter gesammelt und mit Wasser,

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1881, S. 416.
[2]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1882, S. 215.
[3]) Chemiker-Ztg. 1895, S. 1591 und 1592.

dem 1% H_2SO_4 zugesetzt worden ist, zuletzt einmal mit reinem Wasser ausgewaschen. Die Weiterbehandlung des unreinen Bleisulfats siehe unter „Blei" S. 252. Das Filtrat wird in einer geräumigen, halbkugelförmigen Porzellanschale mit ca. 5 g Natriumthiosulfat versetzt, gekocht, bis das Schwefelkupfer sich zusammengeballt hat, sofort filtrirt und mit kochendem Wasser schnell ausgewaschen, Filter mit Niederschlag in einen geräumigen Porzellantiegel gebracht, auf dem Sandbade getrocknet und dann in die glühende Muffel gestellt. Hier verascht das Filter, Cu S geht allmählich in Cu O über, vorübergehend entstandenes Kupfersulfat verliert beim stärkeren Glühen seine Schwefelsäure vollständig. Der Tiegel wird nach der ersten Wägung nochmals stark bei reichlichem Luftzutritte geglüht u. s. f. bis zum konstanten Gewicht. Mit dem Schwefelkupfer gefällte kleine Mengen von Zinn, Arsen und Antimon verflüchtigen sich vollständig beim Rösten des Cu S in der Muffel. Die von Nissenson und Neumann nach ihrem modificirten Verfahren erhaltenen Resultate stimmen mit den durch Elektrolyse erhaltenen vorzüglich überein.

In der Probesubstanz enthaltenes Zinn und Antimon scheiden sich zum grössten Theil schon bei dem Kochen mit Salpetersäure ab und finden sich hinterher beim Bleisulfat; was davon in Lösung gegangen, wird nur zum kleinen Theil mit dem durch kurzes Kochen gefällten Cu S abgeschieden und verflüchtigt sich (mit As) beim Glühen in der Muffel.

5. Die Fällung des Kupfers als Rhodanür ($Cu_2(CNS)_2$) nach Rivot.

Neutrale oder annähernd neutrale Lösungen von Cuprosalzen geben beim Zusatze von in Wasser gelöstem Kalium- oder Ammoniumrhodanid in hinreichender Menge einen weissen Niederschlag (mit einem Stich ins Violette) von Kupferrhodanür, der sich nach einigen Stunden quantitativ abscheidet. In Lösung befindliches Zink, Kadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Wismuth, Zinn, Arsen und Antimon werden nicht gefällt, ein Umstand, der Hampe[1]) zur Ausarbeitung einer hierauf beruhenden Methode der Garkupferanalyse von grosser praktischer Bedeutung Veranlassung gab. Das Kupferrhodanür ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge löslich, reines Wasser löst nur wenig davon.

Ausführung. Die koncentrirte salpetersaure oder schwefelsaure Auflösung eines Erzes, Hüttenproduktes oder einer Legirung (Messing, Tombak, Neusilber, Legirung der Nickelscheidemünzen, Kupfernickel u. s. w.), aus der Blei und Silber bereits abgeschieden ist, wird mit Natronlauge

[1]) Chemiker-Ztg. 1893, S. 1691 u. f.

bis zur schwachen, bleibenden Trübung neutralisirt, mit einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure (30—50 ccm für 0,5 g Cu ausreichend) versetzt, auf ca. 40° C. erwärmt und mittels einer allmählich zugesetzten Lösung von Rhodankalium von bekanntem Gehalte gefällt. 1 ccm einer solchen Lösung, die 76,5 g KC NS in 1 Liter enthält, kann 0,05 g Kupfer fällen. Wegen der Löslichkeit des Kupferrhodanürs im Fällungsmittel wird ein möglichst geringer Ueberschuss davon angewendet. Nach etwa 4 Stunden wird der Niederschlag auf einem sehr dichten Filter[1]) gesammelt und mit der eben nöthigen Menge Wasser ausgewaschen. Hatte man das Filter (nach dem Trocknen bei 100—105° C.) gewogen, so kann das Gewicht des Rhodanürs durch vierstündiges Trocknen im Luftbade (bei 100—105°) ermittelt werden. Schneller ist die Umwandlung des Rhodanürs in Sulfür (Cu_2S) auszuführen. Zu diesem Zwecke wird Filter mit Inhalt schnell getrocknet, das Filter im Rose'schen Tiegel verascht, das Rhodanür zugefügt, geglüht, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Schwefel versetzt und im Wasserstoffstrome allmählich zum Glühen erhitzt, 15 Minuten im starken Glühen erhalten und im Wasserstoffstrome abgekühlt.

Bei Gegenwart von viel Eisen (z. B. in einer Auflösung von Kupferkies) entsteht beim Zusatze von Kaliumrhodanid zunächst eine dunkelblutrothe Färbung von Eisenrhodanid, die durch die Einwirkung der schwefligen Säure allmählich verschwindet.

Die vorher erwähnten Metalle können aus dem Filtrate bestimmt werden, indem man zunächst eindampft, den kleinen Ueberschuss von Rhodankalium durch Erhitzen mit Salpetersäure zerstört und sie dann nach bekannten analytischen Methoden abscheidet. Zink z. B. fällt man durch Uebersättigen der verdünnten Lösung mit Natriumkarbonat und Kochen als basisches Karbonat aus (Messinganalyse).

Nickel und Kobalt fällt man durch Natronlauge, Kochen mit Zusatz von Bromwasser als Sesquioxyde, wäscht kurze Zeit aus, löst die Oxyde in heisser, verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von wässriger schwefliger Säure, dampft ein, übersättigt mit Ammoniak und fällt beide Metalle elektrolytisch in der Schale, dem Tiegel oder auf dem Konus (Analyse der Reichsnickelmünzen, die 75% Cu und 25% Ni enthalten sollen).

Handelt es sich um Neusilber (Cu, Zn, Ni), so wird nach dem Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure das Zink aus der sehr verdünnten

---

[1]) Gute Filtrirpapiere liefern Schleicher und Schüll in Düren und Max Dreverhoff in Dresden. Diese Firmen bringen auch seit Jahren nach dem Verfahren von R. Finkener mit verdünnter Salzsäure und Flusssäure behandelte, aschenfreie Filter von sehr guter Beschaffenheit in den Handel.

(ca. 500 ccm), ganz schwach mineralsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach 12 Stunden das Zn S abfiltrirt, mit verdünntem H_2S-Wasser, dem etwas $(NH_4)_2 SO_4$ zugesetzt worden, ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen mit Schwefelzusatz im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome als Zn S gewogen. Aus dem eingedampften Filtrate vom Zn S-Niederschlage bestimmt man Ni + Co elektrolytisch.

Wegen der langsamen, quantitativen Abscheidung des Rhodanürs und seiner nicht unerheblichen Löslichkeit in Wasser bez. der Lösung des Fällungsmittels wird die Rhodanürmethode weniger häufig als die vorbeschriebenen gewichtsanalytischen Methoden angewendet.

Maassanalytische Methoden.

Von den sehr zahlreichen Methoden sollen hier nur diejenigen besprochen werden, welche vielfach in der Praxis eingebürgert sind.

1. Titration mit Zinnchlorür nach F. Weyl[1]).

Das Verfahren beruht auf der Reduktion des Kupferchlorids zu Chlorür durch Zinnchlorür in der Siedehitze. Man versetzt die heisse, salzsaure, von oxydirenden und reducirenden Agentien vollkommen freie, intensiv grüne Kupferchloridlösung so lange mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür, bis die Grünfärbung vollständig verschwunden ist. Ein Tropfen koncentrirter Sublimatlösung soll in der fertigtitrirten Lösung eine ganz schwache Trübung von Kalomel (Quecksilberchlorür) hervorrufen.

Die Endreaktion fällt also mit der vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit zusammen und ist natürlich nur bei gutem Lichte scharf zu erkennen. Balling[2]) hat sich sehr eingehend mit dieser Methode beschäftigt und keine grösseren Differenzen als 0,1—0,2 % gegenüber der besten gewichtsanalytischen Methoden erhalten.

Ausführung. Die Zinnchlorürlösung wird durch Auflösen von 6 g reinem Zinn oder der entsprechenden Menge von frisch hergestelltem, käuflichem Zinnchlorür in 200 ccm reiner 25%-iger Salzsäure und Verdünnen der erkalteten Lösung mit ausgekochtem Wasser zu 1 Liter

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie, Bd. 9, S. 297.

[2]) Die Probirkunde von Carl M. A. Balling, Braunschweig 1879, S. 265 u. f. — Daselbst (S. 270 u. f.) finden sich auch Tabellen zur Berechnung der Kupfergehalte.

bereitet und (in Quantitäten von 3 Litern oder mehr) in einer Standflasche aufbewahrt, in welche für die ausfliessende Lösung Kohlensäure eintritt, die sich in einem kleinen, direkt mit der Flasche verbundenen Kohlensäureentwickler erzeugt (Abbldg. siehe Fresenius, quant. Analyse, VI. Aufl. Bd. 1, S. 290). Man benutzt diese Zinnchlorürlösung auch vielfach zur Titration des Eisens in Chloridlösungen.

Zur Herstellung der Kupferlösung von bekanntem Gehalt wägt man genau 7,867 g frisch hergestellten Kupfervitriol (kleine, zwischen Fliesspapier abgepresste Krystalle) ab und löst sie in Wasser zu 0,5 Liter. Hierin sind dann genau 2 g Kupfer enthalten. Statt dessen kann man auch 2 g elektrolytisches Kupfer in 8 ccm HNO_3 von 1,4 spec. Gew. lösen, mit 2 ccm H_2SO_4 bis zur vollständigen Austreibung der HNO_3 eindampfen und den Rückstand mit Wasser zum halben Liter lösen.

Man bringt zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung 25 ccm der Kupferlösung (enthaltend 0,1 g Kupfer) in einen 200 ccm haltenden Kolben, versetzt mit 5 ccm reiner, rauchender Salzsäure, erhitzt zum Sieden und lässt so lange Zinnlösung aus der kurz vorher aus der Standflasche gefüllten Bürette einfliessen, bis die Grünfärbung der im Sieden erhaltenen Flüssigkeit vollständig verschwunden ist. Bei einem neuen Zusatze von 5 ccm starker Salzsäure etwa eintretende grünliche Färbung wird durch einen oder einige Tropfen der Zinnchlorürlösung beseitigt. Der Titer der Zinnchlorürlösung ist häufig, etwa alle 8 Tage, mittelst der zu diesem Zwecke in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrten Kupferlösung zu kontroliren.

Den Kupfergehalt in Erzen bestimmt man, indem man (je nach dem Gehalt) 2—5 g des sehr feinen Pulvers im Kolben mit Königswasser kocht und mit Schwefelsäure bis nahezu zur Trockne eindampft. Beim Aufnehmen mit Wasser und Filtriren bleiben Kieselsäure resp. unzersetzte Gangart, Bleisulfat und Chlorsilber auf dem Filter; das Filtrat wird zu 250 ccm verdünnt, 25 ccm davon in einer Kochflache mit 5 ccm reiner und rauchender Salzsäure versetzt und genau wie bei der Titerstellung verfahren.

Bei Anwesenheit von Eisen, das fast immer zugegen, ist die mit Salzsäure versetzte Lösung gelbgrün gefärbt und der Verbrauch an Zinnchlorür dem Kupfer- und Eisengehalte entsprechend. Zur Ermittelung des Eisengehaltes wird eine besondere Portion von 25 ccm der Sulfatlösung mit Zinkgranalien erwärmt, vom abgeschiedenen Kupfer in ein Becherglas abgegossen, das Kupfer durch Dekantiren mit Wasser gewaschen und die vereinigten, eisenhaltigen Lösungen nach dem Abkühlen mit Kaliumpermanganat titrirt. 56 Thl. Eisen verbrauchen ebensoviel Zinnchlorür wie 63,4 Th. Kupfer.

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,Cu\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 = Cu_2\,Cl_2 + Sn\,Cl_4. \\ Fe_2\,Cl_6 + Sn\,Cl_2 = 2\,Fe\,Cl_2 + Sn\,Cl_4. \end{array}\right.$$

Besser ist es, das abgeschiedene Kupfer mit dem Reste der (bleifreien) Zinkgranalien bis zur völligen Auflösung der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure zu erwärmen, zu dekantiren, eine hinreichende Menge Salpetersäure dem Kupfer zuzufügen, mit H_2SO_4 abzudampfen und den von Salpetersäure befreiten Rückstand nach dem Lösen in wenig Wasser und Zusatz von Salzsäure wie oben zu titriren. In der Lösung befindliche Antimonsäure (Chlorid) wird durch Zinnchlorür zu Antimonchlorür reducirt und dadurch der Kupfergehalt zu hoch gefunden. Dieser Fehler lässt sich dadurch beseitigen, dass man die titrirte Lösung 12—24 Stunden in einer offenen Schale stehen lässt (wobei das Kupferchlorür vollständig in Chlorid übergeht, das Antimonchlorür aber unverändert bleibt) und dann nochmals titrirt. Aus der zweiten Titration ergiebt sich dann der richtige Kupfergehalt.

Arsen beeinträchtigt die Probe nicht. Nickel und Kobalt müssen vorher beseitigt werden, am einfachsten, indem man das Kupfer durch Natriumthiosulfat (S. 204) fällt, das Sulfid mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt und die mit Salzsäure versetzte, schwefelsaure Lösung titrirt.

Die Methode wird häufig angewendet, namentlich dort, wo die Zinnchlorürlösung auch zur Titration von Eisenlösungen benutzt wird.

Abänderung des Weyl'schen Verfahrens von Etard und Lebeau[1]).

Eine mit koncentrirter, wässriger Bromwasserstoffsäure[2]) versetzte Lösung von Kupferchlorid ist in der Siedehitze tief-dunkelviolett, ähnlich einer koncentrirten Lösung von Kaliumpermanganat gefärbt, diese Färbung bleibt beim Zusatze von Zinnchlorürlösung nahezu unverändert intensiv bis zum Reaktionsende, bei dessen Eintritt die Lösung plötzlich entfärbt wird.

Etard und Lebeau empfehlen, die Kupferchloridlösung mit koncentrirter H Br-Lösung zu versetzen und mit einer Lösung von $Sn\,Cl_2$ in wässriger H Br-Säure zu titriren.

Mit der ziemlich kostspieligen koncentrirten Bromwasserstoffsäure ist sehr vorsichtig umzugehen, sie ätzt sehr stark.

---

[1]) Chemiker Ztg. 1890 Rep., S. 85. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1890, S. 171, 259; 1891, S. 28.

[2]) Von E. Merck, Darmstadt, oder C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO. Schlesische Str., zu beziehen.

2. Parkes' Cyankaliummethode[1]).

Diese Reduktionsmethode beruht auf der Entfärbung blauer, ammoniakalischer Kupferoxydlösungen durch Cyankalium unter Bildung des farblos löslichen Kaliumkupfercyanürs:

$$2(Cu\,N_2\,O_6\,.\,4NH_3) + 5KCN + H_2O = Cu_2(CN)_2\,.\,2KCN + KCNO + 2K\,NO_3 + 2NH_4\,.\,NO_3 + 6NH_3.$$

Die Cyankaliumlösung wird durch Auflösen von 20 g möglichst reinem, käuflichem Cyankalium (98%-ig) zu 1 Liter hergestellt, ihr Titer mit 100 ccm einer mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzten Kupferoxydlösung ermittelt, die zweckmässig 0,1 g Kupfer enthält. Durch Auflösen von 1 g elektrolytischem Kupfer in 10 ccm HNO_3 von 1,2 spec. Gew., Einbringen in einen Literkolben, Versetzen mit Ammoniak und einer wässrigen Lösung des käuflichen Ammoniumkarbonats (1 : 10) und Auffüllen zur Marke erhält man eine geeignete Kupferlösung. Man lässt in die in einer Porzellanschale befindliche Kupferlösung von Zimmertemperatur unter flottem Umrühren so lange Cyankaliumlösung aus der Bürette einfliessen, bis die Flüssigkeit nur noch einen schwachen violetten Schein besitzt; nach 1—2 Minuten tritt dann vollkommene Entfärbung ein.

Brauchbare Resultate erhält man nur, wenn bei allen Titrationen unter gleichen Verhältnissen in Bezug auf den Gehalt an Kupfer, Ammoniak und Ammoniumsalzen bei Zimmertemperatur gearbeitet wird!

Nickel und Kobalt dürfen wegen der Färbung ihrer ammoniakalischen Lösungen nicht zugegen sein, Mangan ist vorher (durch Erwärmen der ammoniakalischen Lösung nach Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd) abzuscheiden, Zink in grösserer Menge erhöht den Cyankaliumverbrauch bedeutend und macht die Probe unbrauchbar, Arsen und Antimon dürfen nur in geringer Menge (etwa bis 0,5%) vorhanden sein, Blei und Silber sind vorher abzuscheiden.

Ausführung. Man benutzt die Methode hauptsächlich zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen, Kupfersteinen und unreinem Fällkupfer.

Von einer Kupferkieslösung z. B., welche hauptsächlich die Sulfate von Kupfer und Eisen enthält (hergestellt nach 1., Schwedische Probe S. 182) entnimmt man eine 1 g Substanz entsprechende Menge, verdünnt sie in einem bauchigen Kolben auf 200 ccm, versetzt mit 30 ccm starken Ammoniaks, schwenkt den Kolben um und erhitzt ihn auf dem Sand-

[1]) Balling, Probirkunde, 1879, S. 274; dort auch Tabellen zur Gehaltsberechnung.

bade bis zum Zusammenballen des voluminösen Niederschlags von Eisenhydroxyd. Dann filtrirt man in einen $^1/_2$ Literkolben, wäscht kurze Zeit mit kaltem Wasser aus, löst den Filterinhalt in möglichst wenig heisser, verdünnter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung in einem Becherglase, fällt wieder mit ca. 30 ccm Ammoniak und bringt das deutlich blau gefärbte Filtrat ebenfalls in den Messkolben. Selbst nach dieser zweiten Fällung mit Ammoniak hält das Eisenhydroxyd noch Kupferoxyd zurück. Der Messkolben wird durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt, bis der Inhalt Zimmertemperatur angenommen hat, nach dem Zusatze von Ammoniumkarbonatlösung (30 ccm der Lösung 1 : 10) zur Marke aufgefüllt und die Lösung gut durchgemischt. (Man benutze wegen des schnelleren Durchmischens der Flüssigkeit beim wiederholten Umkippen des verschlossenen Messkolbens nur solche, deren Marke unten am Halse, dicht über der Bauchung angebracht ist). Zur Titration werden 100 ccm mit der Pipette entnommen, in eine Porzellanschale gebracht und wie bei der Titerstellung (siehe oben) verfahren.

Vergleicht man das Resultat dieser Bestimmung mit dem aus der schwedischen Probe oder der elektrolytischen Bestimmung erhaltenen, so ergiebt sich (wenn das Erz keinen hohen Zinkgehalt besitzt) stets ein zu niedriges Resultat, weil eben das zweimal gefällte Eisenhydroxyd noch Kupferoxyd zurückhält. Aus diesem Grunde fällt man besser aus eisenreichen Lösungen (von Kupferkies, kupferarmem und eisenreichem Kupferstein etc.) zunächst das Kupfer als Metall durch Eisen oder Zink (siehe schwedische Probe) oder als Schwefelkupfer (siehe Sulfürprobe) aus, löst in Salpetersäure, verdünnt, übersättigt mit Ammoniak, filtrirt, wenn nöthig, und titrirt dann erst die alles Kupfer enthaltende Lösung. Hatte man mit H_2S oder mit $Na_2S_2O_3$ gefällt, so wird man es vorziehen, das Sulfid durch Rösten (S. 199) in wägbares Kupferoxyd überzuführen. Eisenarme Kupfererze (Malachit, Lasur, Phosphate) und Kupfersteine, auch durch wenig Arsen oder Antimon verunreinigte Fällkupfer geben, nach dieser Methode probirt, gute Resultate.

Steinbeck's modificirte Parkes-Methode[1]).

Dies seinerzeit von der Mansfeldschen Gewerkschaft in erster Linie prämiirte Verfahren ist speciell für die Gehaltsbestimmungen der Kupferschiefer und ähnlicher, bleifreier Erze bestimmt.

5 g feingepulverter Kupferschiefer (bituminöse Erze werden vorher im Porzellantiegel geröstet) werden im Kolben mit 40—50 ccm Salzsäure (1,16 spec. Gew.) übergossen und erwärmt, wobei sich der vorhandene kohlensaure Kalk auflöst und wenig Schwefelwasserstoff entweicht. Dann

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie, Bd. 8, S. 9.

werden 6 ccm verdünnte Salpetersäure (gleiche Theile Säure von 1,2 spec. Gew. und Wasser) zugesetzt, der Kolben $^1/_2$ Stunde auf dem Sandbade erwärmt und schliesslich 15 Minuten gekocht. Die heisse, verdünnte Lösung wird (zur Ausfällung des Kupfers nach dem Verfahren von Mohr) in ein ca. 400 ccm fassendes Becherglas filtrirt, in dem ein Stäbchen von bleifreiem Zink auf einem Streifen Platinblech steht. Nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde ist die Ausfällung beendet (Prüfung einer herausgenommenen Probe mit H_2S) und das Zink aufgelöst. Durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Dekantiren wird das Fällkupfer gereinigt, aus dem Waschwasser abgesetzte kleine Kupfermengen hinzugethan, je nach der Menge in 8—16 ccm der oben erwähnten, verdünnten Salpetersäure in der Wärme gelöst, die Lösung abgekühlt, mit 40 ccm verdünntem Ammoniak (aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Ammoniak von 0,93 spec. Gew.) übersättigt und die blaue Lösung mit einer Cyankaliumlösung titrirt, von der 1 ccm = 0,005 g Kupfer entspricht.

Ueber den Werth der Cyankaliummethode sind die Urtheile der Praktiker sehr verschieden; als Betriebsprobe ist sie durchaus geeignet, im Erzhandel ist sie durch die elektrolytische Kupferbestimmung und die Sulfürprobe fast gänzlich verdrängt worden.

3. Titration mit Rhodanammonium nach Volhard[1]).

Die sehr brauchbare Methode besteht in der Ausfällung des Kupfers aus einer nahezu neutralen, heissen und mit SO_2 gesättigten Lösung als Rhodanür (siehe auch S. 199) durch einen geringen Ueberschuss einer (abgemessenen) Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalte und dem Zurücktitriren des Ueberschusses des Fällungsmittels in der Kälte und nach Zusatz von Ferrisulfat und Salpetersäure mit einer Silbernitratlösung.

Silber, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod und Cyan dürfen nicht vorhanden sein und werden vorher abgeschieden bezw. ausgetrieben.

Ausführung. Die betreffende salpetersaure oder schwefelsaure Lösung wird annähernd mit chlorfreiem Natriumkarbonat oder Aetznatron neutralisirt, für etwa 0,5 g Cu ca. 50 ccm gesättigte, wässrige schweflige Säure zugesetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem Ueberschusse einer auf Silber gestellten Rhodanammoniumlösung gefällt. (Da 108 Theile Silber ebenso viel NH_4CNS zur Fällung brauchen wie 63,4 Thl. Kupfer, ist der Silbertiter mit $\frac{63{,}4}{108} = 0{,}587$ zu multipliciren.)

[1]) Cl. Winkler, Praktische Uebungen in der Maassanalyse, Freiberg 1888, S. 119 und 120.

Bei diesen Operationen wurde zweckmässig ein $^1/_2$ Literkolben benutzt, andernfalls spült man die gesammte Flüssigkeit nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur in einen solchen, verdünnt bis zur Marke, mischt, lässt kurze Zeit stehen und filtrirt einige hundert ccm durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas ab.

100 ccm des Filtrats werden darauf mit 5 ccm kaltgesättigter Eisenalaunlösung und einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt und bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidfärbung mit auf Rhodanammoniumlösung gestellter Silbernitratlösung titrirt. Hieraus ergiebt sich die zur Fällung des Kupfers gebrauchte Menge NH_4CNS und der Kupfergehalt der Probesubstanz.

In Schwarzkupfer, Legirungen, Kupfersteinen und Erzen von annähernd bekanntem Kupfergehalt lässt sich dieser in kurzer Zeit und einer für technische Zwecke hinreichenden Genauigkeit bestimmen. Der durch die Vernachlässigung des Volumens des festen Kupferrhodanürs entstehende Fehler ist ohne Einfluss auf das Resultat; das feste Rhodanür hat nach Hampe das spec. Gew. 2,999.

4. Die von Low (Denver) abgeänderte de Haen'sche Jodidmethode[1]).

Die in Deutschland wenig übliche Methode von de Haen[2]) wird in der von Low, einem in den Vereinigten Staaten sehr angesehenen Handelschemiker, empfohlenen Modifikation, dort namentlich im Erzhandel viel angewendet; Low stellt diese Methode in Bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung über die elektrolytische!

Ausführung. Zur Titerstellung der durch Auflösen von 38 g reinem Natriumthiosulfat zu 1 Liter bereiteten Lösung werden 0,2 g chemisch reines Kupfer in einem 250 ccm fassenden Kolben in 4 ccm koncentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung unter Vermeidung von Ueberhitzen auf 1—2 ccm eingeengt, 5 ccm Wasser zugesetzt, mit 5 ccm starkem Ammoniak übersättigt und 1 Minute gekocht. Das Kochen ist unerlässlich, weil sich die Flüssigkeit sonst späterhin gegen Jodkalium so verhält, als ob sie freie Salpetersäure enthielte!

Man setzt dann 6 ccm Eisessigsäure und darauf 40 ccm kaltes Wasser zu, kühlt vollständig ab, trägt 3 g Jodkalium ein und schwenkt den Kolben bis zur Auflösung des KJ um.

---

[1]) Engin. and Mining Journal, 9. Februar 1895. — Berg- und Hüttenm. Ztg. 1895, S. 174.

[2]) Annal. d. Chem. und Pharm. 91. S. 237. — Fresenius, quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 1, S. 335 und 336.

Die Umsetzung (Ausfällung von Kupferjodür und Abscheidung von Jod) geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,(Cu\,.\,2\,C_2\,H_3\,O_2) + 4\,K\,J + aq. = Cu_2\,J_2 + 4\,(K\,C_2\,H_3\,O_2) + 2\,J + aq.$$

Zu der durch freies Jod braun gefärbten Flüssigkeit lässt man so lange von der Thiosulfatlösung aus der Bürette hinzufliessen, bis die Färbung weingelb geworden, dann wird Stärkelösung bis zur deutlichen Blaufärbung zugesetzt und unter Umschwenken bis zum Verschwinden der Jodamylfärbung titrirt. Jod und Natriumthiosulfat geben Natriumtetrathionat und Jodnatrium:

$$2\,(Na_2\,S_2\,O_3) + 2\,J + aq. = Na_2\,S_4\,O_6 + 2\,Na\,J + aq.$$

Die Stärkelösung wird alle zwei Tage frisch hergestellt, indem man 0,5 g Stärke mit $^1/_4$ Liter kaltem Wasser verrührt und bis zum Sieden erhitzt; die aus ganz reinem Thiosulfat durch Auflösen in reinem und luftfreiem Wasser bereitete Lösung hält sich einen Monat unverändert (vgl. Bd. I S. 113).

Erze werden nach Low in folgender Weise behandelt: 1 g des sehr fein geriebenen Pulvers wird in einem 250 ccm fassenden Kolben mit 10 ccm koncentrirter Salpetersäure übergossen und damit fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Zusatz von 10 ccm koncentrirter Salzsäure 2—3 Minuten gekocht, 10 ccm koncentrirte Schwefelsäure zugesetzt und über freier Flamme bis zur reichlichen Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen eingekocht. Zu dem erkalteten Rückstande setzt man 10 ccm Wasser, kocht auf und filtrirt von dem Bleisulfat und dem Ungelösten (Gangart, Schwefel etc.) ab in ein Becherglas von 3 Zoll (8 cm) Durchmesser und niedriger, amerikanischer Form. Auf dem Boden des Becherglases befindet sich ein ca. 4 cm breiter und 7 cm langer Streifen von dickem Aluminiumblech, dessen Enden umgebogen sind, um festes Aufliegen auf dem Boden des Glases zu vermeiden. Das Aluminium muss frei von Kupfer sein, der Streifen kann mehrmals benutzt werden. Man sorgt dafür, dass Filtrat und Waschwasser zusammen nicht über 75 ccm betragen, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und kocht 6—7 Minuten stark. Die Kupferfällung ist dann beendet, verdünntere Lösungen müssen entsprechend länger kochen. Nunmehr bringt man die entkupferte Lösung und möglichst viel von dem Fällkupfer (durch Abspülen des Aluminiums mit der Spritzflasche) in den zuerst gebrauchten Stehkolben, stellt das Becherglas vorläufig bei Seite, dekantirt die entkupferte Lauge aus dem Kolben ab durch ein kleines Filter und wiederholt dies 3 mal mit wenig heissem Wasser. Der Trichter wird dann über das Becherglas gestellt, das Filter mit 3—4 ccm starker Salpetersäure betropft, mit wenig heissem Wasser

ausgewaschen; die saure Lösung, welche auch das am Aluminium haftende Kupfer aufgenommen hat, spült man in den Kolben zu der Hauptmenge des Fällkupfers, löst dieses durch Erhitzen des Kolbens über freier Flamme, setzt 0,5 g Kaliumchlorat hinzu, um etwa vorhandenes Arsen zu Arsensäure zu oxydiren, kocht bis auf 1—2 ccm ein, wobei sich keine basischen Kupfersalze abscheiden dürfen, und verfährt dann genau wie bei der Titerstellung.

Da 1 g reines Kupfer 5,24 g Jodkalium erfordert, genügen, bei einer Einwage von 1 g Erz, 3 g Jodkalium für alle Erze mit weniger als 50 % Kupfergehalt. Für sehr reiche Erze nimmt man 5 g KJ.

Arsen als Arsensäure stört die Probe nicht, dagegen ist ein (nicht häufig vorkommender) Wismuthgehalt wegen der intensiv gelben Farbe der Lösung des Kalium-Wismuthjodids beim Titriren hinderlich und kann zu spätes Zusetzen der Stärkelösung veranlassen. Mit einer Jodlösung von bekanntem Titer (gestellt auf die Thiosulfatlösung) lässt sich schnell Abhülfe schaffen.

Die von Low erreichte Genauigkeit ist erstaunlich; jedenfalls verdient seine Methode Beachtung.

Kolorimetrische Proben.

Sie bezwecken die Ermittelung des Kupfergehaltes blauer, ammoniakalischer Kupferoxydlösungen von bestimmtem Volumen durch Vergleichung mit der Färbung von Normallösungen mit bekanntem Kupfergehalte in gleich dicker Schicht und von gleichem Volumen. Wie bei allen kolorimetrischen Proben liegt auch hier die Voraussetzung zu Grunde, dass die Intensität der Färbung bei der Vergleichung gleich dicker Schichten des Normalvolumens direkt proportional dem Gehalte der Flüssigkeit an färbender Substanz ist.

Ursprünglich (von Jacquelin, von Hubert u. A.) mit Benutzung graduirter Röhren, wie sie bei der Eggertz'schen kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung (siehe „Eisen" S. 68 ff.) angewendet werden, auch für die Gehaltsbestimmung reicherer Erze etc. empfohlen, dient die Methode jetzt fast ausschliesslich in der Abänderung von Heine zum Probiren armer Erze, Hüttenprodukte und Schlacken, deren Kupfergehalt bis 1 % oder wenig darüber beträgt.

Intensiv gefärbte Lösungen lassen sich schlecht vergleichen; verdünnt man die zu stark gefärbte Lösung zum Vielfachen des Normalvolumens und taxirt dann den Gehalt der verdünnten Lösung durch Vergleich mit den Musterflüssigkeiten, so ist das Resultat z. B. bei

vierfacher Verdünnung der ursprünglichen Lösung mit 4 zu multipliciren, wodurch sich der bei der Schätzung kaum zu vermeidende Fehler entsprechend erhöht.

Aus einer Lösung von Erz etc. in Salpetersäure erhaltene ammoniakalische Kupferlösung ist mit aus Kupfernitrat hergestellten Musterflüssigkeiten zu vergleichen, aus schwefelsaurer Lösung erhaltene mit solchen aus Kupfersulfat, weil die Färbungen der ammoniakalischen Lösungen dieser beiden Salze etwas von einander abweichen.

Die zu vergleichenden Lösungen müssen gleiche Temperatur und möglichst gleiche Gehalte an Ammoniak besitzen, auch mit ganz reinem, von organischen Substanzen ganz freiem, destillirtem Wasser und ebensolchem Ammoniak bereitet sein, weil sonst grünliche Färbungen auftreten. In Ermangelung reiner Reagentien muss man sich entweder dieselben selbst darstellen oder die Musterflüssigkeiten von Zeit zu Zeit erneuern. Bituminöse Erze werden vor der Behandlung mit Säuren zur Zerstörung der organischen Substanz geröstet.

Nickel, Kobalt und das in Ammoniak mit brauner Farbe lösliche Eisenarseniat stören die Probe; geringe Mengen Nickel geben der Lösung einen violetten Schein, so dass sie mit den reinblauen, reinen Kupferlösungen schlecht zu vergleichen ist. Durch vorhergehende Fällung des Kupfers als Sulfid, Lösen desselben in Salpetersäure lassen sich diese Verunreinigungen beseitigen; auch aus viel Eisen und Aluminium enthaltenden Lösungen fällt man zweckmässig zunächst das Kupfer als Sulfid, weil die voluminösen Niederschläge der betr. Hydroxyde entsprechende Mengen von Kupfer hartnäckig zurückhalten.

Heine's Probe für arme Erze und Schlacken.

Man stellt sich (durch Auflösen von elektrolytischem Kupfer) eine salpetersaure bezw. schwefelsaure Lösung her, die in 100 ccm genau 100 mg Kupfer enthält; mit der Pipette entnommene Mengen von 10, 7,5, 5, 4, 3, 2 und 1 ccm werden in Messkelchen oder Messcylindern nach Zusatz von je 10 ccm reinem Ammoniak mit destillirtem Wasser zu je 120 ccm verdünnt, die Lösungen in die ganz gleichen, mit Glasstöpsel versehenen Musterflaschen von rechteckigem Querschnitte und ca. 150 ccm Fassungsvermögen gebracht, die Flaschen mit 1%, 0,75%, 0,5%, 0,4%, 0,3%, 0,2% und 0,1% signirt und die Stöpsel mit Pergamentpapier überbunden.

Ausführung. Von Mansfelder Kupferschiefer z. B. werden nach Kerl[1]) 2 g im Porzellantiegel in der Muffel geröstet, das Röstgut in

[1]) Muspratt's Chemie IV. Aufl. Bd. 4, S. 1759.

einem Becherglase mit 15 ccm einer Mischung von 3 Th. Schwefelsäure von 30° B. und 1 Th. Salpetersäure (1,2 spec. Gew.?) auf dem Sandbade gekocht und bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen eingeengt. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse mit destillirtem Wasser auf, bringt das Volumen in einem Messkelche auf 100 ccm (Hälfte des dort üblichen Normalvolumens), setzt 30 ccm starkes und reines Ammoniak hinzu, rührt um und filtrirt in das mit Marke (bei 200 ccm) versehene Musterglas. Nach dem vollständigen Abkühlen wird das Filtrat genau bis zur Marke aufgefüllt, die Flasche zum Vergleich zwischen die auf dem Fensterbrette vor einer mit Seidenpapier oder Pauspapier bespannten Scheibe stehenden Musterflaschen gestellt. Die Normallösungen sind wegen des konstanten Nickelgehaltes in den Schiefern durch Auflösen solcher von genau (elektrolytisch) bestimmtem Gehalte hergestellt.

Stimmt z. B. die Färbung der aus den 2 g Erz erhaltenen, auf 200 ccm verdünnten, ammoniakalischen Lösung mit der einer Normallösung von 40 mg Kupfer in 200 ccm überein, so wäre danach der Gehalt des Erzes 2%; ist die Färbung intensiver als diejenige der Musterflasche mit dem höchsten Gehalt, so verdünnt man (früher allgemein mit den sogenannten Apothekermensuren) auf das doppelte Volumen, füllt eine Flasche mit der verdünnten Lösung, vergleicht u. s. w.

Nach Heath[1]) werden auf den Hüttenwerken am Oberen See die Schlacken gewöhnlich kolorimetrisch probirt. 2,5 g sehr fein geriebener Schlacke werden in einer Porzellanschale mit 15 ccm starker Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), bis die rothen Dämpfe verschwunden sind, gekocht, 10 ccm destillirter H_2SO_4 zugesetzt und weiter erhitzt, bis die Masse teigig wird. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und dem Uebersättigen mit Ammoniak wird durch ein Saugfilter in die 200 ccm fassende Flasche (mit Marke am Halse) filtrirt und der Niederschlag mit sehr verdünntem Ammoniak (1 : 10) ausgewaschen. Man kühlt dann ab, füllt bis zur Marke auf u. s. w. wie oben.

Schwer zersetzbare Schlacken schliesst man zweckmässig durch Erhitzen mit Fluorkalium und Schwefelsäure in der Platinschale auf, oxydirt nach der Lösung das Eisen durch Salpetersäure, dampft auf dem Sandbade bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen ein u. s. w.

Zur Bestimmung der geringen Menge Kupfer in Bleiglätte behandelt man 10 g oder mehr Substanz mit schwacher HNO_3, dampft mit H_2SO_4 ab, nimmt mit 50 ccm Wasser auf, filtrirt in ein Becherglas, übersättigt mit Ammoniak und filtrirt in einen Messkolben bis zu der am Halse angebrachten Marke für 120 ccm oder dem sonst beliebten Normalvolumen.

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895, S. 236.

Zur Abhaltung seitlichen Lichtes stellt man die zu vergleichenden Flaschen auch wohl in einen an zwei gegenüber liegenden Seiten offenen Pappkasten mit geschwärzten Innenflächen; besondere Kolorimeter (von Müller, Stokes u. A.) werden für diese Kupferbestimmung nicht angewendet.

Specielle Untersuchungsmethoden.

1. Für Kupfererze, Steine, Speisen und Schlacken.

a) Kupferbestimmung.

Das Auflösen der sehr fein gepulverten Probesubstanzen geschieht im Wesentlichen nach S. 181. Bituminöse Erze (z. B. Kupferschiefer) werden vorher gebrannt, sehr arsen- und antimonreiche Erze und Speisen bei sehr langsam gesteigerter Temperatur geröstet.

Auf die Behandlung mit Salpetersäure, Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat folgt zweckmässig Abdampfen mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure, wodurch alles Blei und viel Antimon abgeschieden wird. Nach dem Verfahren von Nissenson und Neumann (S. 198) lässt sich das bei der Ausfällung des Kupfers durch einen kleinen Ueberschuss von Natriumthiosulfat in geringer Menge in den Niederschlag gegangene Arsen und Antimon durch Rösten vollständig entfernen. Das nur Sulfate enthaltende Filtrat vom Bleisulfat eignet sich häufig zur direkten gewichtsanalytischen Abscheidung des Kupfers als Metall durch die Elektrolyse oder die schwedische Probe, oder zur Fällung als Rhodanür, oder schliesslich zur Titration des Kupfers nach einer der beschriebenen Methoden.

Kupferkies, das häufigst vorkommende Kupfererz, untersucht man nach der schwedischen Probe (S. 182) oder elektrolysirt die wegen des hohen Eisengehaltes stark zu verdünnende Lösung; auch die Rhodanürprobe und die Sulfürprobe sind hier durchaus am Platze. Titrationen (nach Weyl, Parkes, Low) sind nach vorhergehender Ausfällung des Metalls (durch Eisen, Aluminium) vorzunehmen.

Kupfersteine und Kupferbleisteine analysirt man nach der unter „schwedische Probe“ S. 182 beschriebenen Methode für Kupferkies mit Bleiglanz etc. oder nach dem Verfahren von Nissenson und Neumann („Blei“, S. 256).

In Pyriten und Kiesabbränden bestimmt man den Kupfergehalt nach dem Verfahren der „Duisburger Kupferhütte“, Bd. I, S. 253 und dem von Nahnsen, Bd. I, S. 254.

Sehr eisenreiche Schlacken (Spurschlacken) zerlegt man mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat, dampft zur Trockne ab, nimmt mit

verdünnter Salzsäure auf und fällt das Kupfer durch H_2S als Sulfid, dessen Kupfergehalt nach der Auflösung in Salpetersäure kolorimetrisch (s. S. 210) bestimmt wird.

Schwer zersetzbare Schlacken behandelt man mit Fluorkalium und Schwefelsäure in der Platinschale nach S. 181.

Kupferspeisen, Fahlerze, Bournonit (Cu Pb Sb S_3) etc. bringt man nach Hampe[1]) am besten durch Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure (für 1 g Substanz 30 ccm HNO_3 von 1,2 spec. Gew. und 10 g Weinsäure) in Lösung, behandelt die auf 60° C. erwärmte, verdünnte Lösung längere Zeit mit H_2S, extrahirt den voluminösen Niederschlag mit heisser Schwefelkaliumlösung, erhitzt das Ungelöste in der Porzellanschale mit Salpetersäure, dampft mit überschüssiger Schwefelsäure ab und bestimmt das Kupfer in dem Filtrate durch Elektrolyse oder Fällung als Sulfid, Rhodanür etc.

b) Schwefelbestimmung

(siehe auch Bd. I, S. 244 u. f. und S. 260—262).

Von Kupferkies, bleifreien Erzen und Steinen übergiesst man ca. 0,3 g des sehr feinen Pulvers in einem durch Wasser gekühlten Erlenmeyer-Kolben nach und nach mit kleinen Portionen reiner, rauchender Salpetersäure, zusammen 10—15 ccm, und lässt diese etwa 1 Stunde hindurch einwirken. Dann erhitzt man das Wasserbad ganz allmählich im Verlaufe von 3 Stunden bis auf 70° C. und in einer weiteren Stunde bis zum Sieden. Sollten sich dann noch Flocken von freiem Schwefel zeigen, so wird dem Kolbeninhalte nach dem Abkühlen nochmals rauchende Salpetersäure zugesetzt und die Procedur wiederholt. Zuletzt dampft man die Lösung in einer Porzellanschale zunächst ohne Zusatz von Salzsäure, dann zweimal mit je 10 ccm reiner Salzsäure ab, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtrirt und fällt die siedend heisse, verdünnte Lösung mit ebensolcher Chlorbaryumlösung im geringen Ueberschusse. $BaSO_4 \times 0{,}1373 = S$.

Speisen, Fahlerze, rohe und geröstete Kupfersteine, Bleisteine. Nach Hampe wird 1 g mit 6 g Salpeter und 5 g reiner wasserfreier Soda im Platintiegel innig gemischt, das Gemisch mit etwas Salpeter bedeckt und geschmolzen (Vorsicht!). Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt in Lösung gegangenes Blei durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, dampft zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, filtrirt von etwa abgeschiedener Kieselsäure ab und fällt wie gewöhnlich mit Chlorbaryumlösung.

[1]) Chemiker-Ztg. 1891, No. 26.

2. Für Handelskupfer (Kupferraffinad, Garkupfer, elektrolytisches Kupfer)[1].

Die Untersuchung des Handelskupfers wird häufig von dem technischen Chemiker verlangt, weil schon verhältnissmässig geringe Mengen von Verunreinigungen die Eigenschaften des Metalls wie auch der daraus hergestellten Legirungen stark beeinträchtigen.

Nach den ganz hervorragenden Arbeiten von Hampe[2]) sind die Eigenschaften des raffinirten Kupfers wesentlich abhängig von der Verbindungsform der darin enthaltenen, entweder metallisch mit dem Kupfer legirten oder in oxydischen Verbindungen darin aufgelösten fremden Körper. Die von Hampe selbst und im Anschlusse an seine Arbeiten von Stahl[3]) im Hampe'schen Laboratorium ermittelten analytischen Methoden zur Untersuchung des Kupfers und zur Bestimmung dieser Verbindungsformen besitzen wissenschaftlichen Werth und sind von grosser praktischer Bedeutung für den Kupferraffinirprocess, den schwierigsten aller Hüttenprocesse. Da allein die quantitative Bestimmung der fremden Bestandtheile im Handelskupfer, ohne Berücksichtigung ihrer Verbindungsformen, mehrere Tage in Anspruch nimmt, auch vollkommen genügt, wenn das betreffende Kupfer zur Herstellung von Legirungen verwendet werden soll, so beschränkt sich die technische Untersuchung auf die quantitative Analyse, manchmal auch auf die blosse Bestimmung des Gehaltes an Kupfer und einiger besonders schädlichen Verunreinigungen (Bi, Sb, As).

Nach dem Bruchansehen lässt sich die Qualität des Metalls nicht beurtheilen; eine vom Verf. untersuchte japanische Kupfermarke „Furnkawa" z. B. zeigte bei einem Arsengehalte von 0,78 % einen vorzüglichen Bruch. Auch die mit dem Kupfer vorgenommenen Qualitätsproben (Schmiedeproben, Biegeproben, Zerreissproben etc.) lassen wohl auf die Verwendbarkeit des Metalls selbst, nicht aber auf seine Brauchbarkeit zur Herstellung von Legirungen bester Qualität schliessen.

Manche Legirungen lassen sich nur mit sehr reinem Kupfer herstellen, z. B. dünnes Messingblech nur mit solchem, das frei ist von Wismuth und Antimon und unter 0,1 % Arsen enthält; Phosphorbronze

---

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl. Bd. 2, S. 509—528. — Post, Chemisch-technische Analyse 1888—89. Bd. 1, S. 521 u. f.

[2]) Beiträge zur Metallurgie des Kupfers in „Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate" **21**, 218 und **22**, 93. — Zeitschr. f. analyt. Chemie 13, S. 179.

[3]) Ueber Raffination, Analyse und Eigenschaften des Kupfers von Dr. W. Stahl. Clausthal, H. Uppenborn 1886.

von hoher Festigkeit nur aus reinstem Kupfer und bestem ostindischen oder australischen Zinn u. s. w.

Das jetzt in grossen Massen producirte elektrolytische Kupfer pflegt nahezu chemisch rein zu sein; gewöhnlich enthält es nur Spuren von Schwefel (in Form von eingeschlossener Sulfatlauge), nicht selten aber auch nachweisbare Mengen von Wismuth, Antimon, Arsen, Eisen, Selen und Tellur.

Das gewöhnliche Kupferraffinad enthält 0,05—0,20 % Sauerstoff (als Kupferoxydul bezw. in sonstigen oxydischen Verbindungen von Sb, As, Pb, Bi, Ni etc.); die eigentlichen Verunreinigungen (As, Sb, Sn, Pb, Bi, Ni, Co, Fe, S, Se, Te) betragen in den besseren Sorten des Handels zusammen nicht über 0,7 %.

Silber findet sich selten in grösserer Menge als 0,03 %, Gold manchmal in Spuren. Als beste Handelsmarken gelten das Kupfer vom Oberen See (Lake-Kupfer), die südaustralischen Marken Wallaroo und Burra-Burra, englisches „best selected“ und das Mansfelder Raffinad.

Nachstehend die Resultate einiger vom Verf. ausgeführten Analysen von Handelskupfer:

	Wallaroo	Mansfelder Gussraffinad	CH M Co	B. E. D. E.
			Englische Marken	
Kupfer	99,795	99,491	99,864	99,148
Sauerstoff	0,127	0,145	0,120	0,090
Arsen		0,072	Spur	0,600
Antimon				0,002
Wismuth				Spur
Blei	0,004	0,038		0,023
Eisen	0,001	0,001	Spur	0,001
Nickel	0,039	0,201	0,002	0,081
Schwefel				0,005
Silber	0,015	0,031	0,028	0,058
Gold				Spur
	99,981 %	99,979 %	100,014 %	100,008 %

(Der auffallende Nickelgehalt im Mansfelder Raffinad, konstant 0,2 bis 0,27 %, schädigt weder die Eigenschaften des Metalls, noch die der damit hergestellten Legirungen.)

Gang der Analyse.

a) Gesammtanalyse.

Nach der Einführung der Elektrolyse in die Laboratorien empfahl Hampe 1873 (loc. cit.) die elektrolytische Fällung des Kupfers aus der von 25—50 g Handelskupfer erhaltenen Lösung und die Bestimmung

der fremden Bestandtheile aus der ganz oder doch zum grössten Theil vom Kupfer befreiten Flüssigkeit; da Wismuth sich hierbei mit dem Kupfer abscheidet, musste das ausgefällte Metall erst wieder gelöst und aus der (durch Einkochen der Nitratlösung mit Salzsäure erhaltenen) Chloridlösung als basisches Chlorid niedergeschlagen werden.

Diese Methode wurde jedoch von Vielen wieder verlassen, seitdem Hampe[1]) selbst konstatirte, dass sich ausser Wismuth auch kleine Mengen von Antimon und Arsen zusammen mit dem Kupfer durch die Elektrolyse abscheiden können. Er fand und bestimmte das mit dem Kupfer gefallene Antimon durch Auflösen des elektrolytischen Kupferniederschlages und Ausfällung des Kupfers als Rhodanür im Filtrate von demselben und gelangte so zu der bald darauf veröffentlichten schnellen Methode (2) der Gesammtanalyse, die ausführlich beschrieben werden soll.

Auf Anregung von R. Finkener studirte P. Jungfer[2]) in der Königl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin die von Flajolot[3]) empfohlene Methode der Fällung des Kupfers als Jodür zur Trennung von Arsen und Antimon und fand ein genaues und schnell auszuführendes Verfahren der Kupferanalyse.

1. ***Jodürmethode von Jungfer.*** Sie besteht in der Abscheidung der Hauptmenge des Kupfers aus der schwachsauren Nitrat- oder Sulfatlösung als Jodür durch Zusatz einer eben hinreichenden Menge von Jodkalium bei Gegenwart von schwefliger Säure und einer kleinen Menge Fluorkalium, welches leichtlösliches Antimonkaliumfluorid bildet, der Beseitigung der freien schwefligen Säure im Filtrate, der Ausfällung des in Lösung gebliebenen Kupfers, zusammen mit Arsen, Antimon (eventuell auch Wismuth und Blei) durch Schwefelwasserstoff und der Beseitigung des Kupfers, Wismuths und Bleis aus der nach Zusatz von Weinsäure stark ammoniakalisch gemachten Lösung der Schwefelmetalle nach dem Verfahren von R. Finkener[4]) durch vorsichtigen Zusatz kleiner Mengen von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser und gelindes Erwärmen. In dem Filtrate von den Schwefelmetallen kann Nickel, Kobalt, Mangan und Eisen bestimmt werden. — Wismuth geht bei diesem Verfahren zum grössten Theil in das Kupferjodür und wird deshalb aus einer besonderen Menge nach dem Verfahren von Jungfer

[1]) Chemiker-Zeitung 1892, No. 26.

[2]) P. Jungfer, Inaugur.-Dissert. d. Univers. Rostock 1887. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1887, S. 490.

[3]) Flajolot, Journal f. pr. Chemie Bd. 61, S. 105. — Ann. d. Mines 1853, S. 641.

[4]) R. Finkener, Mittheilungen der Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, 1889, Heft 2, S. 76 u. f.

(S. 220) bestimmt; ebenso wird auch der Silbergehalt des Kupfers in einer besonderen Menge der Substanz ermittelt.

Wenn die betreffende Kupfersorte sich ohne Rückstand in Salpetersäure löst und nur Arsen und Antimon bestimmt werden soll, kann direkt aus der Nitratlösung gefällt werden; sonst dampft man zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure ein u. s. w.

Ausführung. Man löst 10 g Kupfer (in blanken Aussieben oder sauberen Spähnen) in einer geräumigen, bedeckten Porzellanschale in 40 ccm reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, die man in mehreren Portionen hinzufügt, auf, setzt 10 ccm mit ebensoviel Wasser verdünnte destillirte Schwefelsäure zu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt dann auf dem Sandbade, oder über dem Finkener'schen Thurme (Fig. 75 S. 235) mittelst der durch 2 oder 3 Drahtnetze abgekühlten Bunsenflamme bis zum beginnenden Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen. Die erkaltete Masse wird in 150 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst, abgekühlt und nach einigen Stunden vom Bleisulfat, dem event. Antimonsäure und Bleiantimoniat beigemischt ist, durch ein kleines Filter abfiltrirt. Die Weiterbehandlung des unreinen Bleisulfats siehe unten.

Das klare Filtrat wird in einem geräumigen Becherglase zu etwa 300 ccm verdünnt, 150 mg reines (arsenfreies!) Fluorkalium darin aufgelöst, 50 ccm reine und gesättigte, wässrige schweflige Säure und darauf das (in berechneter Menge) in wenig Wasser gelöste, reine Jodkalium in mehreren Portionen unter Umrühren zugesetzt. Hierbei etwa frei werdendes Jod wird durch kleine Zusätze von wässriger SO_2 beseitigt.

10 g reines Kupfer erfordern 26,2 g reines Jodkalium. Man nimmt den Kupfergehalt zu ca. 99% an und wendet nur 26 g Jodkalium an, weil das Kupferjodür in einem Ueberschusse von Jodkaliumlösung erheblich löslich ist.

Wenn die letzten Zusätze von KJ und SO_2 gemacht worden sind, erwärmt man durch Aufstellen auf ein kochendes Wasserbad; in etwa 10 Minuten hat sich dann der dichtgewordene, grauweisse Niederschlag abgesetzt. Die überstehende, meistens farblose und selten schwach grünlich-gelb gefärbte Flüssigkeit wird möglichst vollständig dekantirt und auf ein Filter gebracht, der Niederschlag 3—4 mal mit je 100 ccm heissem und schwach-schwefelsaurem Wasser durch Dekantiren ausgewaschen, in den vereinigten Filtraten die freie SO_2 durch Jodlösung eben fortgenommen und dann längere Zeit Schwefelwasserstoff in die mässig erwärmte Flüssigkeit eingeleitet.

Man sammelt den alles As, Sb, das noch in Lösung gewesene Kupfer, event. auch etwas Wismuth enthaltenden Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem Filter, wäscht ihn mit schwach schwefelsaurem

und mit H_2S versetztem Wasser aus, löst ihn auf dem Filter mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat und macht die Lösung nach dem Zusatze von einigen dcg Weinsäure und dem Verdünnen zu 50 ccm stark ammoniakalisch. Nunmehr wird Kupfer (und Wismuth) nach dem Verfahren von Finkener durch Zusatz kleiner Portionen von verdünntem H_2S-Wasser und gelindes Erwärmen (als Cu S bez. Bi_2S_3) abgeschieden, schnell abfiltrirt, mit Wasser, dem 1 Tropfen $(NH_4)_2S$ zugesetzt worden, ausgewaschen, das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, erwärmt und Arsen und Antimon durch Einleiten von H_2S ausgefällt.

Das auf einem kleinen Filter gesammelte, unreine Bleisulfat (siehe oben) wird nach dem Trocknen möglichst von dem Filter gebracht, das (aschenfreie) Filter in einem Porzellantiegel durch Erwärmen mit starker Salpetersäure, Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat zerstört, der Niederschlag in demselben Tiegel mit dem 3—6 fachen Gewichte der bekannten Mischung aus gleichen Theilen Schwefel und Soda (oder bei 200° entwässertem Natriumthiosulfat) gemischt, der Deckel aufgelegt und bei mässiger Temperatur geschmolzen. Man laugt die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser aus, bringt das (etwas Wismuth und Kupfer enthaltende) Schwefelblei auf ein Filter und wäscht zuerst mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, hinterher mit verdünntem H_2S-Wasser aus. Das unreine Schwefelblei wird durch Behandeln mit Salpetersäure und Abdampfen mit Schwefelsäure in Bleisulfat übergeführt und als solches gewogen (siehe „Blei“ S. 251). Aus dem schwefelsauren Filtrate kann die etwa vorhandene kleine Menge Wismuth durch Neutralisiren mit Ammoniak, Zusatz von wenig Ammoniumkarbonat und längeres Erwärmen gefällt werden; das so erhaltene schwefelsäurehaltige, basische Carbonat wird in wenig Salzsäure gelöst, die freie Säure zum grössten Theil durch Abdampfen entfernt und dann das Wismuth durch starkes Verdünnen der Lösung mit Wasser als Oxychlorid gefällt. (Diese Wismuthbestimmung in dem unreinen Bleisulfate ist nothwendig, wenn die Wismuthbestimmung in der betreffenden Kupfersorte nach dem Jungfer'schen Verfahren ausgeführt werden soll.)

Aus der Sulfosalzlösung fällt man Antimon und Schwefel durch Uebersättigen mit verdünnter H_2SO_4 und Erwärmen; der auf einem Filter ausgewaschene Niederschlag wird mit Salzsäure und wenig $KClO_3$ behandelt.

Ebenso behandelt man das aus dem Filtrate von Kupferjodür (siehe oben) erhaltene Gemisch von Schwefelantimon und Schwefelarsen. Die vereinigten Lösungen werden mit etwas Weinsäure versetzt, mit Ammoniak stark übersättigt, Magnesiamischung (aus $MgCl_2$ bereitet) und $^1/_3$ vom Volumen absoluter Alkohol zugesetzt

und zur vollständigen Abscheidung der arsensauren Ammoniakmagnesia 48 Stunden unter einer Glasglocke stehen gelassen. Dann wird filtrirt, mit einer Mischung von 1 Vol. starkem Ammoniak, 3 Vol. Wasser und 2 Vol. absolutem Alkohol ausgewaschen und der alles Arsen enthaltende Niederschlag schliesslich als Magnesiumpyroarsenat gewogen.

Das Filtrat wird zur Verjagung des Alkohols und des meisten Ammoniaks einige Zeit gelinde erwärmt, dann mit H_2SO_4 angesäuert und das Antimon durch Einleiten von H_2S gefällt. Man bringt es auf ein Filter und wäscht es mit stark verdünntem H_2S-Wasser aus. Enthält der Niederschlag anscheinend nur einige mg Antimon, so löst man ihn auf dem Filter in wenig gelbem $(NH_4)_2S$, verdampft die Lösung in einem Porzellantiegel, oxydirt den Rückstand mit HNO_3 und wägt das Antimon schliesslich als SbO_2 (siehe „Antimon"). Eine grössere Menge Schwefelantimon spritzt man vom Filter in eine geräumige Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, legt ein Uhrglas auf und lässt aus einer Pipette rauchende Salpetersäure zufliessen; das Schwefelantimon wird so momentan und fast ohne Schwefelabscheidung zu SbO_2 und H_2SO_4 oxydirt. Inzwischen hat man das an dem Filter haftende Sb_2S_3 in wenig $(NH_4)_2S$ gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. In diesen Tiegel bringt man darauf den Inhalt der Schale, dampft ab, verflüchtigt die H_2SO_4 über dem Finkenerthurm, glüht den Rückstand, zuletzt über dem Gebläse, und wägt ihn als SbO_2.

Nickel, Kobalt, Eisen, eventuell auch Mangan fällt man aus dem Filtrate vom H_2S-Niederschlag (siehe oben) zunächst gemeinschaftlich. Man erhitzt die Lösung in einer geräumigen Schale zum Sieden, oxydirt den H_2S durch Bromwasser, fällt mit reiner Natron- oder Kalilauge, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus. Darauf löst man das Gemisch der Oxyde in heisser, verdünnter H_2SO_4 unter Zusatz von etwas wässriger SO_2, dampft die Lösung auf dem Wasserbade, zuletzt mit einigen Tropfen HNO_3 ab, nimmt den nicht mehr sauer riechenden Rückstand mit Wasser auf, kühlt ab, neutralisirt mit Na_2CO_3, setzt etwas Natriumacetat hinzu (die 6 fache Menge des vermutheten Eisengehaltes) und erhitzt zum Sieden. Nach 5 Minuten filtrirt man das basische Eisenacetat ab, das zweckmässig nach dem Lösen in wenig Salzsäure, dem Verdünnen der Lösung mit Wasser und dem Erwärmen mit Zusatz von Jodkalium mit einer Lösung von Natriumhyposulfit titrirt wird. Das Filtrat wird durch Eindampfen koncentrirt, in einen gewogenen Platintiegel von 100—150 ccm Inhalt gebracht, mit Ammonsulfat und reichlich Ammoniak versetzt und Nickel und Kobalt gemeinschaftlich als Metalle elektrolytisch auf der Wandung des Platintiegels niedergeschlagen (siehe „Nickel"). Etwa vorhandenes Mangan

scheidet sich in schwarzbraunen Flocken von wasserhaltigem Superoxyd hierbei ab, kleine Mengen davon haften an der Anode, lassen sich aber leicht mit dem Gummiwischer losreiben. Man bringt das $MnO_2 + aq$ auf ein kleines Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, verascht das Filter (mit Substanz) im Tiegel, glüht es schliesslich stark bei Luftzutritt und wägt als Mn_3O_4.

Enthält das zu analysirende Kupfer Zinn (meist nur in Altkupfer vorkommend), so wird dasselbe durch Kochen der verdünnten Nitratlösung (zusammen mit Antimonsäure und Bleiantimoniat) als Zinnsäure abgeschieden und die davon abfiltrirte Lösung nach dem Erkalten mit KJ u. s. w. behandelt.

Der getrocknete Niederschlag wird dann wie oben mit Soda und Schwefel geschmolzen, Zinn, Antimon und Arsen als Sulfide gefällt, in Salzsäure und wenig $KClO_3$ gelöst, die Lösung zur Beseitigung des freien Chlors einige Zeit gelinde erwärmt, abgekühlt, mit viel reiner, rauchender Salzsäure (1,19 spec. Gew.) versetzt und durch längeres Einleiten von H_2S nur Arsen als As_2S_5 gefällt (Verfahren von R. Finkener). Die Flüssigkeit muss nach mehrstündigem Stehen unter einer Glasglocke nach H_2S riechen, andernfalls muss nochmals H_2S eingeleitet werden. Man filtrirt durch ein Asbestfilter und wäscht das Schwefelarsen anfangs mit rauchender, mit H_2S gesättigter Salzsäure aus, zuletzt mit reinem Wasser. Es wird darauf auf dem Filter in erwärmtem Ammoniak gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale eingedunstet, der Rückstand in der mit einem Uhrglase bedeckten Schale durch rauchende Salpetersäure oxydirt, abgedampft und die Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia gefällt.

Das stark salzsaure Filtrat vom Schwefelarsen wird mit viel Wasser verdünnt, auch ein Theil der freien Säure durch Ammoniak neutralisirt und Zinn und Antimon durch Einleiten von H_2S als Sulfide gefällt. Ihre Trennung erfolgt durch Eisen in der salzsauren Lösung, wobei das Antimon quantitativ abgeschieden wird, während das Zinn als Chlorür in Lösung bleibt und aus dem Filtrate vom Antimon durch H_2S als dunkelbraunes SnS gefällt werden kann. Siehe „Zinn“.

Die Edelmetalle im Handelskupfer und Schwarzkupfer bestimmt man entweder durch Ansieden mit Blei, Koncentriren und Kupelliren (siehe Silber S. 117), oder nach dem S. 163 beschriebenen Verfahren von C. Whitehead und Titus Ulke.

Wismuthbestimmung nach Jungfer (loc. cit.).

Man löst 10 g Handelskupfer in der nöthigen Menge (50 ccm) Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., verdünnt die klare Lösung mit 100 ccm kaltem Wasser und lässt unter flottem Umrühren so lange von

einer verdünnten Sodalösung einfliessen, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird dann noch einige Minuten umgerührt und 1—2 Stunden stehen gelassen. Alles Wismuth befindet sich nunmehr in dem meist gut abgesetzten Niederschlage, den man auf ein Filter bringt und auswäscht. Man löst ihn in wenig Salzsäure auf, verdampft die meiste freie Säure und fällt das Wismuth durch Verdünnen der Lösung mit viel Wasser (ca. 1 Liter) als Oxychlorid, das nach 2—3 Tagen auf einem kleinen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 110° C. gewogen wird.

2. ***Rhodanürmethode von Hampe***[1]). Hampe stellt eine Sulfatlösung des Kupfers her, filtrirt von Bleisulfat (und den unlöslichen Antimonaten des Kupferoxyduls und Wismuthoxyds) ab, verdünnt die Lösung in einer Zweiliterflasche, leitet viel SO_2 ein und fällt das Kupfer in der Kälte durch eine knapp hinreichende Menge von reinem, in Wasser gelöstem Rhodankalium fast vollständig als Rhodanür aus, während wenig Kupfer, alles Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in Lösung bleiben und daraus nach den unter 1. beschriebenen Methoden bestimmt werden können.

Ausführung. 25 g Kupfer werden in einem geräumigen Becherglase in einer Mischung von 200 ccm Wasser, 100 ccm reiner H_2SO_4 und 45—46 ccm HNO_3 vom spec. Gew. 1,210 unter Erwärmen gelöst. Nach der Gleichung:

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

reicht das angewendete Quantum HNO_3 grade zur Oxydation des Kupfers aus und es bleibt nur ein ganz kleiner Ueberschuss davon in der Lösung. Ausgeschiedenes Bleisulfat etc. wird nach dem Verdünnen der Lösung mit 200 ccm Wasser abfiltrirt und, wie unter 1. beschrieben, weiter untersucht. In das klare, auf ca. 40° erwärmte Filtrat wird zur Zerstörung der darin enthaltenen kleinen Menge Salpetersäure anhaltend SO_2[2]) eingeleitet, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Dann scheidet sich beim weiteren Einleiten von SO_2 in der Lösung enthaltenes Silber metallisch aus, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure fällt das noch in Lösung befindliche Silber als Chlorsilber nieder; nach 24 Stunden wird der Silberniederschlag auf einem aschenfreien Filter gesammelt, das Filter verascht, AgCl durch H reducirt und das Silber gewogen.

[1]) Chemiker-Zeitung 1893, No. 92: „Eine einfache Methode zur Bestimmung der fremden Metalle in Handelskupfern".

[2]) Flüssige SO_2 in eisernen Flaschen ist für den Laboratoriumsgebrauch sehr bequem. Zu beziehen von Gebr. Grillo, Oberhausen oder der Schles. Akt.-Ges. f. Zink-Bergbau und Hüttenbetrieb, Lipine O.-S.

Die Lösung wird nun in eine Zweiliterflasche gebracht, flott SO_2 eingeleitet und nach und nach die zur Fällung des Kupfers beinahe ausreichende Quantität einer wässrigen Lösung von reinem Rhodankalium zugesetzt, deren Gehalt man durch Titration mit Silberlösung bestimmt hatte (siehe „Silber", Titration nach Volhard). 107,7 Ag entsprechen 63,4 Cu. Etwa 500 ccm der KCNS-Lösung sollen zur Fällung von 25 g Kupfer genügen. Man hört mit dem Einleiten der SO_2 auf, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschwenken deutlich danach riecht. Dann entfernt man das Zuleitungsrohr, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt wegen der absorbirten SO_2 nicht, sondern giesst den ganzen Inhalt der Zweiliterflasche in ein grosses, trockenes Becherglas und rührt darin gut um.

Wenn sich das Rhodanür leidlich abgesetzt hat, filtrirt man den grössten Theil der Lösung durch ein trockenes Faltenfilter in ein grosses, trockenes Becherglas ab und entnimmt zur Analyse (siehe 1.) z. B. genau 1800 ccm. Man verjagt die SO_2 durch Erhitzen der Flüssigkeit und leitet dann längere Zeit H_2S ein. Das Filtrat vom H_2S-Niederschlage enthält sehr viel freie H_2SO_4, die beim Lösen des Kupfers im grossen Ueberschusse angewendet wurde um Abscheidung basischer Wismuth- und Antimonsalze beim Verdünnen zu 2 Liter zu verhindern. Ehe man jetzt Ni, Co, Fe, Mn durch NH_3 und $(NH_4)_2S$ oder NaHO fällt, thut man gut, den grösseren Theil der freien H_2SO_4 durch Eindampfen und vorsichtiges Erhitzen der koncentrirten Lösung auf dem Sandbade zu verflüchtigen. Die erwähnten Metalle werden dann aus der wieder verdünnten Lösung gemeinsam gefällt und nach bekannten Methoden (siehe 1.) geschieden und bestimmt. Bei der Analyse besonders reiner Kupfersorten genügen übrigens 25 ccm H_2SO_4 für 25 g Kupfer.

Zur Berechnung der Analyse muss man das Volumen des aus 25 g Kupfer erhaltenen Rhodanürs kennen, das nach Hampe das spec. Gew. 2,999 besitzt. Die aus 25 g Kupfer erhaltene Menge nimmt 15,983 ccm ein, die überstehende Flüssigkeit in der Zweiliterflasche besass demnach ein Volumen von 2000—15,983 = 1984,017 ccm. Erhielt man z. B. aus den zur Analyse angewendeten 1800 ccm Flüssigkeit 0,1020 g Arsen, so ist der Gehalt in der ganzen Kupfermenge (25 g)

$$= \frac{0{,}1020 \times 1984{,}017}{1800}\ \text{g}.$$

Hampe hat seine Methode sorgfältigst geprüft und dabei ganz vorzügliche Resultate erhalten!

(Bei der Jodürmethode (1.) ist der Verbrauch an chemisch reinem Jodkalium nicht unbeträchtlich; man hebt das Jodür auf, wäscht es mit Wasser durch Dekantiren aus, verrührt es zu einem dünnen Brei, erhitzt

ihn mit im Ueberschuss zugesetzten reinen Eisendrehspähnen, filtrirt die farblose Eisenjodürlösung ab, fällt das Eisen durch eine hinreichende Menge von reinem Kaliumkarbonat und dampft die abfiltrirte Jodkaliumlösung zur Krystallisation ein.)

Kupfer, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor werden in besonderen Einwagen bestimmt. Selen und Tellur scheiden sich beim fortgesetzten Einleiten von SO_2 mit dem Silber ab; ihre Bestimmung siehe S. 229.

Ueber die Bestimmung der Edelmetalle siehe „Silber“ und „Gold“.

b) Einzelbestimmungen.

Solche werden viel häufiger ausgeführt als die sehr zeitraubenden vollständigen Analysen.

1. Kupfer. Man löst eine Durchschnittsprobe von 10 g in 40 ccm HNO_3 von 1,4 spec. Gew., verdünnt zu 250 ccm, und nimmt 50 ccm (2 g Substanz entsprechend) davon für die elektrolytische Kupferbestimmung (S. 193 u. f.). Diese Bestimmung wird auf den Kupferraffinirwerken vielfach für Schwarzkupfer und Handelskupfer als Betriebsprobe ausgeführt. Unreines (As-, Sb-, Bi-haltiges) Fällkupfer wird vom Konus gelöst, ein Theil der Lösung event. auf Wismuth geprüft, aus einem anderen Theile das Cu durch H_2S gefällt und das Cu S von den Verunreinigungen befreit u. s. w. (s. Sulfürprobe S. 197).

2. Gesammtsauerstoff. 10 g ganz sauberer Spähne werden in einem Kugelrohre aus Kaliglas, dessen engere Röhre etwa 20 cm lang ist, abgewogen und darin eine Stunde hindurch in einem langsamen Strome von reinem und trockenem Wasserstoff zur dunklen Rothgluth erhitzt. Aus Kupfersorten mit höherem Arsen- und Antimongehalte verflüchtigen sich diese zum Theil, setzen sich aber in dem engen Rohre wieder als Metallspiegel ab. Kleine Mengen von Schwefel (wahrscheinlich aus vom Kupfer eingeschlossenem Schwefeldioxyd stammend) können als H_2S fortgehen, den man zweckmässig in einem Kugelröhrchen durch Bromsalzsäure oxydirt und als $BaSO_4$ bestimmt.

Nach dem Erkalten und der Verdrängung des Wasserstoffs durch Luft wird der Gewichtsverlust ermittelt. Sauerstoff = Verlust — Schwefel. Raffinad enthält 0,05—0,20 % Sauerstoff. In elektrolytischem Kupfer sollen Spuren von Sauerstoff nachgewiesen sein. (Eingeschlossene Kupfer-Lauge?)

Nur wenig As und Sb enthaltendes (bereits analysirtes) Kupfer kann auch auf einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre reducirend geglüht werden.

(Den nöthigen Wasserstoff entwickelt man im Kipp'schen Apparat aus möglichst reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure. Man reinigt und trocknet ihn durch Hindurchleiten durch kleine Wasch-

flaschen mit alkalischer Bleilösung, Höllensteinlösung und destillirter Schwefelsäure; zuletzt trocknet man ihn noch durch mit H_2SO_4 getränkten Bimstein in einer U-Röhre.)

Ueber die Bestimmung des als Oxydul im Kupfer enthaltenen Sauerstoffs und die dadurch ermöglichte Bestimmung der „Verbindungsformen" der Verunreinigungen im Kupfer siehe die Originalarbeiten von Hampe (loc. cit.) und Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II, S. 522 u. f.

3. Schwefel. Die beste Methode ist zweifellos die von Lobry de Bruyn[1]) vorgeschlagene. Man löst 5 g (von Schwarzkupfer weniger) in reiner starker Salpetersäure, verdünnt die Lösung und fällt das Kupfer elektrolytisch aus. Zur Vertreibung der Salpetersäure wird zunächst über freiem Feuer[2]), zuletzt auf dem Wasserbade eingedampft, der hauptsächlich aus Ammoniumnitrat bestehende Abdampfungsrückstand 2 mal mit je 50 ccm reiner Salzsäure abgedampft, in Salzsäure und Wasser gelöst und die Lösung in der Siedehitze mit verdünnter heisser $BaCl_2$-Lösung gefällt.

$$BaSO_4 \times 0{,}1373 = S.$$

Stehen ganz reine, schwefelsäurefreie Salpetersäure und Salzsäure nicht zur Verfügung, so muss deren Gehalt durch Abdampfen von mindestens je 300 ccm u. s. w. bestimmt und die auf die S-Bestimmung im Kupfer entfallende kleine Menge $BaSO_4$ in Abzug gebracht werden.

4. Phosphor. Kommt nur selten und in Spuren im Handelskupfer vor. Arsenfreies Kupfer kann in koncentrirter, wenig freie Salpetersäure enthaltender Lösung zur Abscheidung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat direkt mit Molybdänsäurelösung unter Zusatz von viel festem Ammoniumnitrat in der Kälte gefällt werden; der Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltrirt und wie bei „Phosphorkupfer" S. 234 ausführlich beschrieben, weiter behandelt.

Von arsenhaltigem Kupfer (die meisten Handelsmarken enthalten Arsen) löst man 10 g in einer eben hinreichenden Menge Salpetersäure, verdünnt die Lösung zu 200 ccm und behandelt sie mit kohlensaurem Natrium so, als ob es sich um eine Wismuthbestimmung nach dem Verfahren von P. Jungfer (S. 220) handelt. Man setzt zu

---

[1]) Chem.-Ztg. R. 1891, S. 354.

[2]) Das Leuchtgas der grossen Städte ist jetzt so gereinigt, dass das Abdampfen ruhig über Gas vorgenommen werden kann. Etwa in die Flüssigkeit gelangende Spuren von Schwefel werden schwerlich den aus der Löslichkeit des Baryumsulfats entstehenden Verlust mehr als ausgleichen. Natürlich kann man auch über Spiritus abdampfen.

der zunächst neutralisirten Lösung so viel Na_2CO_3, dass etwa 0,2 g Kupfer niedergeschlagen werden. Die salzsaure Lösung des abfiltrirten Niederschlages wird in einem Kolben mit 20 ccm wässriger SO_2 versetzt, gekocht, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden, dann verdünnt und durch Einleiten von H_2S in die erwärmte Lösung Cu, Bi, Pb, Arsen als S-Metalle gefällt. Das Filtrat von diesem H_2S-Niederschlage wird abgedampft, der Rückstand nochmals mit 5 ccm HNO_3 abgedampft, mit einigen Tropfen HNO_3 und wenig Wasser aufgenommen, mit Molybdänsäurelösung versetzt u. s. w. Phosphorsäure und Arsensäure waren vollständig in den Kupferkarbonatniederschlag gegangen; sicherer ist, statt (nach Jungfer) nur einigemale umzurühren, die trübe Flüssigkeit einige Stunden im Wasserbade zu erwärmen und häufig umzurühren.

5. Arsen. Man bestimmt es am schnellsten nach der Destillationsmethode von E. Fischer[1]). Zunächst wird das Arsen aus 10 g Kupfer als basisches Arsenat zusammen mit Kupferkarbonat wie oben 4. gefällt, der Niederschlag auf dem Filter in wenig starker Salzsäure gelöst und das Filter damit ausgewaschen. Der Lösung werden in einem Stehkolben von etwa 300 ccm Inhalt 10 g Eisenvitriol, oder 10 g Mohr'sches Salz, oder 5 g festes Kupferchlorür [Clark]) und 75 ccm reine, rauchende Salzsäure zugesetzt. Man setzt dann einen grauen Kautschukstopfen auf, durch dessen Durchbohrung ein im Winkel von 70° gebogenes Glasrohr von je 10 cm Schenkellänge und 3 mm lichter Weite gesteckt worden war. Dieses Glasrohr wird durch ein Schlauchstück von starkwandigem Paragummi (Glas auf Glas!) mit einer Vollpipette (50 ccm Inhalt) verbunden, deren Spitze einige mm tief in in einem Becherglase befindliches luftfreies Wasser eintaucht.

Der Inhalt des auf ein Asbestpappeschälchen gestellten Kolbens wird zum Sieden erhitzt und so lange darin erhalten, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit und damit alles Arsen als Chlorür überdestillirt ist. Durch die vorgelegte Pipette wird das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Becherglase verhindert[2]).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens in der Lösung erwärmt man sie mässig, fällt das As als As_2S_3 durch einen raschen Strom von H_2S, filtrirt durch ein gewogenes Filter, trocknet 3 Stunden bei 105—110° C. und wägt das reine Arsensulfür.

$$As_2S_3 \times 0{,}60976 = As.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 13, 1778 (Fischer). — Lunge, Bd. I, S. 253 (Clark).

[2]) Siehe auch das S. 24 beschriebene Verfahren.

Ebenso genau ist die maassanalytische Bestimmung nach Fr. Mohr[1]): Die Lösung wird mit Na_2CO_3 neutralisirt, mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem (abgespültem) $NaHCO_3$ und etwas frisch bereiteter Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung (J in KJ-Lösung) titrirt, deren Titer mit einer vorräthig gehaltenen salzsauren Lösung von arseniger Säure gestellt worden ist.

$$As_2O_3 + 4\,J + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HJ.$$

(Hundertstel N.-Jodlösung wird durch Auflösen von 1,2654 g über H_2SO_4 getrocknetem reinem Jod [Jodum resublimatum] mit 2—3 g Jodkalium hergestellt.)

6. Antimon. Die Einzelbestimmung wird selten ausgeführt; gewöhnlich bestimmt man es im Anschlusse an die Arsenbestimmung aus dem Filtrate von Kupferjodür oder Rhodanür (siehe Gesammtanalyse 1 und 2). Schneller auszuführende Methoden für die Bestimmung des Antimons im Handelskupfer sind nicht bekannt. Kupfersorten mit erheblichem Antimongehalt (unbrauchbar für Legirungen ausser ordinärem Guss) kommen sehr selten in den Handel.

7. Wismuth. Wismuth ist eine der schädlichsten Verunreinigungen im Kupfer; schon 0,05 % Wismuth (als Metall, nicht als Antimonat oder Arsenat darin) machen das Kupfer kaltbrüchig und stark rothbrüchig! Aus diesem Grunde kaufen manche Raffinirwerke überhaupt kein wismuthhaltiges Kupfer. In Rio tinto-Cementkupfer (Analyse siehe unten) sind bis zu 5 % Wismuth nachgewiesen worden. Unter „Gesammtanalyse 1“ ist schon die Bi-Bestimmung nach P. Jungfer beschrieben worden; das nachstehende Verfahren ist in der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt[2]) zu Berlin in Anwendung: 10 g Kupfer werden in einem Becherglase in 60 ccm HNO_3 vom spec. Gew. 1,3 gelöst, die klare[3]) Lösung mit reinem Natron so weit neutralisirt, dass Kongorothpapier nur noch ganz schwach geblaut wird, in eine Fünfliterflasche gebracht, mit 4 Liter destillirtem Wasser verdünnt, 5 g NaCl zugesetzt und tüchtig geschüttelt. (Das NaCl hält die kleine Menge AgCl in Lösung.) Nach dreitägigem ruhigen Stehen hat sich der Niederschlag völlig abgesetzt. Man hebert und filtrirt die Flüssigkeit ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn aus,

[1]) Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. — Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. I, S. 373. — Rose-Finkener, Bd. II, S. 395. — Cl. Winkler, Prakt. Uebungen in der Maassanalyse, Freiberg 1888, S. 103.

[2]) Mit freundlicher Erlaubniss des Vorstehers, Herrn Geh. Bergrath Prof. Dr. R. Finkener, mitgetheilt.

[3]) Ungelöstes wird abfiltrirt und nach „Gesammtanalyse 1“ mit Soda und Schwefel aufgeschlossen u. s. w.

löst ihn in wenig Salzsäure, macht die Lösung schwach ammoniakalisch, filtrirt den Bi, Fe event. Sb enthaltenden Niederschlag ab, wäscht aus und löst den Niederschlag in wenig heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2. In die verdünnte Lösung wird H_2S eingeleitet und der Niederschlag auf dem Filter mit gelbem $(NH_4)_2S$ behandelt. Das zurückbleibende Bi_2S_3 wird in heisser HNO_3, 1,2 spec. Gew. gelöst, die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht, der jetzt ganz schwefelsäurefreie Niederschlag von Wismuthhydroxyd nach dem Auswaschen auf dem Filter in heisser HNO_3 gelöst, die Lösung in einem geräumigen Porzellantiegel abgedampft, der Rückstand erst über dem Finkener-Thurm (S. 235), dann über freier Flamme erhitzt und gelinde geglüht. Das so erhaltene Wismuthoxyd, Bi_2O_3, wird gewogen.

$$Bi_2O_3 \times 0{,}89655 = Bi.$$

Das Verfahren von Fernandez-Krug und Hampe[1]) beruht auf der von Fresenius und Haidlen angegebenen[2]) Methode zur Trennung von Kupfer und Wismuth mittels Cyankaliumlösung: 10 g des Kupfers werden in 40 ccm HNO_3 vom spec. Gew. 1,4 gelöst, die Lösung in einer Platinschale (oder Porzellanschale) mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 : 1 Vol. H_2O) auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand über dem Finkener'schen Drahtnetzthurme bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4 erhitzt. Die erkaltete Masse wird mit 175 ccm einer Mischung von 25 ccm der Schwefelsäure von 50 Vol.-Proc. und 150 cc Wasser durch Erwärmen in Lösung gebracht, die Lösung abgekühlt und das jetzt wismuthfreie Bleisulfat abfiltrirt. (Arsensaures Wismuth, das in HNO_3 schwerlöslich ist, konnte sich anfangs abgeschieden haben! Man prüft das Bleisulfat nach dem Wägen auf einen etwaigen Gehalt an Antimon durch Schmelzen mit Soda und Schwefel und bestimmt den Antimongehalt in der wässrigen Lösung der Schmelze, wie dies bei der „Gesammtanalyse" angegeben wurde.) Zu der vom Bleisulfat abfiltrirten Lösung setzt man 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,125), verdünnt sie im Becherglase zu 350 ccm und leitet H_2S im flotten Strome bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers ein. Alsdann erhitzt man das Becherglas im fast kochenden Wasserbade 1 Stunde, bringt den sehr voluminösen Niederschlag auf ein geräumiges (eisenfreies) Filter und wäscht mit kochendem Wasser gut aus. (Das hierbei erhaltene Filtrat wird mit H_2S-Wasser auf etwa noch in Lösung befindliches Cu geprüft; es kann nach dem Kon-

[1]) Nach einer freundlichen Privatmittheilung.

[2]) Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 478. (Trennung von Cu und Bi bei der Weichblei-Analyse.)

centriren durch Eindampfen zur Bestimmung von Fe, Ni und Co dienen.) Den ausgewaschenen Niederschlag von CuS etc. bringt man mit einem Hornspatel und durch Abspritzen mit sehr wenig Wasser möglichst vollständig vom Filter herunter in das Becherglas, setzt festes Cyankalium hinzu, rührt um, bis sich alles CuS mit weingelber Farbe gelöst hat, erwärmt die Lösung gelinde und giesst sie durch das Filter, auf dem sich noch etwas CuS befindet. Nöthigenfalls ist dieser Rest von CuS mit etwas heisser KCy-Lösung zu übergiessen. Das auf dem Filter und im Becherglase zurückgebliebene Schwefelwismuth (Bi_2S_3) wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in verdünnter warmer HNO_3 gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelammonium versetzt und 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Auswaschen wird das Bi_2S_3 nochmals in verdünnter HNO_3 gelöst, aus der Lösung durch tropfenweise zugesetztes Ammoniak im ganz geringen Ueberschusse das Wismuth als Hydroxyd gefällt (wobei eine Spur Cu in Lösung bleibt), das $Bi(OH)_3$ in verdünnter HNO_3 gelöst, die Lösung im gewogenen Porzellantiegel abgedampft und der Rückstand durch ganz allmähliches Erhitzen bis zum Glühen in Bi_2O_3 übergeführt, das gewogen wird.

Kolorimetrische Wismuthbestimmung. Eine schnell auszuführende, von C. und J. J. Beringer[1]) mitgetheilte kolorimetrische Wismuthbestimmung verdient die besondere Beachtung der praktischen Chemiker. Die Methode beruht auf der Löslichkeit des dunkelbraunen Wismuthjodids, BiJ_3, in KJ-Lösung und der Schätzung des Bi-Gehaltes der intensiv gelben bis bräunlichgelben Lösung durch Verdünnen derselben zu einem bestimmten Volumen und Vergleichen mit Musterlösungen von bekanntem Bi-Gehalt mit Benutzung von genau gleich geformten Musterflaschen von rechteckigem Querschnitte (siehe Heine's kolorimetrische Kupferprobe S. 210). Nach der Originalbeschreibung wird die Nitratlösung von 10 g Kupfer mit Soda neutralisirt, mit 1—1,5 g $NaHCO_3$ versetzt, 10 Minuten gekocht, der abfiltrirte Niederschlag in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst, ein Ueberschuss von SO_2 und KJ in wässriger Lösung zugesetzt, gekocht, filtrirt, das Filtrat zu 50 ccm verdünnt und 50 ccm der gelben Lösung mit den Lösungen in den Musterflaschen verglichen.

Verf. zieht es vor, die verdünnte Sulfatlösung mit einem kleinen Ueberschusse von Rhodankalium in Gegenwart von SO_2 zu fällen und erst das Filtrat davon mit 1—2 g KJ zu versetzen und dann durch ein doppeltes Filter zu filtriren; das Kochen ist nicht nöthig, ebenso

[1]) A Text-Book of Assaying by C. & J. J. Beringer, London. Charles Griffin & Co. 1889, S. 168 u. 182.

Verdünnung bis zu 500 ccm. 1 mg Wismuth in 500 ccm giebt noch deutliche Gelbfärbung. Die zu vergleichenden Lösungen müssen freie SO_2 enthalten. Blei stört nicht, weil sich selbst reichliche Mengen des intensiv gelben Jodbleis farblos in KJ-Lösung auflösen. Das Vergleichen muss bei Tageslicht oder bei möglichst weisser, künstlicher Beleuchtung (elektrisches Bogenlicht, Gasglühlicht) vorgenommen werden.

Zur Einübung bezw. Kontrole der Methode muss man sich eine wismuthfreie Kupferlösung selbst herstellen; ein vom Verf. zuerst benutzter, als „chemisch rein" gekaufter Kupfervitriol und diverse andere vorräthige Kupferpräparate und Handelskupfer besassen einen geringen Wismuthgehalt.

8. Zinn. Diese selten vorkommende Verunreinigung wird nach dem unter „Gesammtanalyse 1" Gesagten abgeschieden und bestimmt.

9. Selen und Tellur. In amerikanischem Handelskupfer sind häufig geringe Gehalte von Selen und Tellur nachgewiesen worden[1]). Bei der Auflösung des Kupfers (siehe „Gesammtanalyse 2" Hampe's Verfahren) geht Selen als Selensäure, H_2SeO_4, Tellur als tellurige Säure, H_2TeO_3, in Lösung; beide scheiden sich durch längere Einwirkung von schwefliger Säure in der Wärme quantitativ als Elemente in Form eines dunkelrothen oder schwärzlichen Pulvers zusammen mit metallischem Silber aus der Lösung ab. Wenn ihre Anwesenheit hierdurch erkannt worden, behandelt man das Gemisch von Silber, Selen und Tellur mit Salpetersäure, dampft die Lösung ab, bringt das Silber durch Abdampfen mit wenig Salzsäure zur Abscheidung, filtrirt und fällt Selen und Tellur zusammen durch Erwärmen der Lösung mit Zusatz einiger dcg salzsauren Hydroxylamins[2]). Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet dasselbe 4 Stunden bei ca. 110° C. und wägt. Wurde mehr als einige mg erhalten, so kann man eine annähernde Trennung nach dem Verfahren von H. Rose[3]) in folgender Weise ausführen. Man bringt die Substanz möglichst voll-

[1]) Verf. untersucht zur Zeit ein „Urmenetakupfer", bei dessen Auflösung in schwacher Salpetersäure schwarze, zuerst für Gold gehaltene Partikelchen von Selen zurückbleiben. Das betreffende Kupfer löst sich in HNO_3 von 1,4 spec. Gew. vollkommen klar auf. Vielleicht giebt im Kupfer vorhandenes Selen Veranlassung, dass eine geringe Menge Gold ebenfalls in Lösung geht. Es ist mehrfach beobachtet worden, dass die auf nassem Wege ausgeführte Goldbestimmung im Handelskupfer niedrigere Resultate giebt als die trockene Probe (Ansieden und Kupellation).

[2]) Keller, Ueber die Analyse des Raffinadkupfers vom Oberen See. Berg- und Hüttenmänn. Ztg. 1894, S. 410. The Journal of Franklin Inst. 1894, No. 823, S. 54.

[3]) Rose-Finkener, Handb. d. analyt. Chemie, Bd. 2, S. 431.

ständig von dem Filter in einen Rose'schen Tiegel, wägt das Filter zurück, setzt zu dem Gemisch von Selen und Tellur mindestens das 12fache Gewicht Cyankalium, schmilzt damit 10 Minuten bei mässiger Hitze in einer Wasserstoffatmosphäre und lässt im Wasserstoffstrome erkalten. Die Schmelze wird in heissem Wasser gelöst, die dunkelweinrothe Lösung von Tellurkalium stark verdünnt, einige Stunden Luft eingeleitet und schliesslich das abgeschiedene, schwarze krystallinische Tellur auf einem gewogenen Filter gesammelt. Nach vierstündigem Trocknen bei 100—110° wird gewogen; das Selen ergiebt sich aus der Differenz.

Verf. kann keine Verbesserung in der Anwendung des Hydroxylamins zur Fällung finden, da dasselbe das Tellur erst nach dem vollständigen Abdampfen der Lösung und weiterem Erhitzen zur Abscheidung bringt, während wässerige schweflige Säure sofort reducirend einwirkt. Man thut gut, erst nach längerem Erwärmen mit wiederholten Zusätzen von wässriger SO_2 zu filtriren und das Filtrat durch nochmaliges Erwärmen mit SO_2 zu prüfen.

Selen giebt anfangs eine orangegelbe Trübung und dann eine rothe Fällung, die allmählich röthlich-schwarz wird und gleichzeitig ausfallendes Tellur verdeckt. Man begnügt sich gewöhnlich mit der Bestimmung von Selen + Tellur, die in gutem Raffinad zusammen selten mehr als 0,01 % betragen[1]). Qualitativ lässt sich Tellur neben Selen schnell erkennen, wenn man das Gemisch beider mit 1—2 ccm koncentrirter H_2SO_4 im Reagensglase schwach erwärmt, wobei sich zunächst nur Tellur (nach v. Kobell) mit kirschrother Farbe löst; erhitzt man stärker, so verschwindet die Tellurfärbung und vorhandenes Selen löst sich in der siedenden H_2SO_4 mit gelbgrüner Farbe auf.

Selen ist ausserdem an dem sehr charakteristischen Geruche bei der Verbrennung leicht zu erkennen, Tellur an der Bildung von Tellurnatrium beim Schmelzen mit Soda und Kohlenstaub; die erkaltete Schmelze giebt mit wenig Wasser eine purpurrothe Lösung, welche sich schnell durch Abscheidung von Tellur trübt.

3. Für Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelfkupfer).

Schwarzkupfer wird aus gerösteten, hochhaltigen Kupfersteinen und aus oxydischen Kupfererzen durch reducirendes Schmelzen, oder aus Kupfersteinen direkt (durch den Kupfer-Bessemer-Process) gewonnen; aus ihm wird durch den Raffinirprocess das Garkupfer, Raffinad- oder Handelskupfer dargestellt.

Es ist stets erheblich verunreinigt und enthält 5—20 % von fremden Körpern in sehr wechselnden Mengen. Eisen und Schwefel sind stets

[1]) Egleston hat in einem Koloradokupfer 0,08 % Tellur nachgewiesen. Schon 0,03 % machen das Kupfer rothbrüchig.

darin; ausserdem kommen vor: Blei, Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Nickel und Kobalt, Zinn, Gold, Silber, auch Platin, Selen und Tellur.

Da die Platten oder Barren ziemlich ungleichmässig beschaffen sind, entnimmt man die Durchschnittsprobe am besten, indem man viele Platten vollständig durchbohrt, die feinen Spähne gut durchmischt und davon abwägt.

Die Untersuchung geschieht im Wesentlichen nach den unter „Handelskupfer" (Gesammtanalyse 1. und 2. und „Einzelbestimmungen") S. 215 u. f. beschriebenen Methoden. Edelmetalle werden am besten auf trockenem Wege durch Ansieden mit Blei und Kupellation (siehe „Silber") bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts löst man das Schwarzkupfer in starker Salpetersäure nach dem unter „Schwefelbestimmung in Kupferkies u. s. w." S. 213 beschriebenen Verfahren. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in dem Ungelösten Bleisulfat enthalten sein kann. Man extrahirt daher daraus das Bleisulfat mittels Ammoniumacetat, fällt das Blei wieder durch H_2SO_4 (oder als Chromat) und berechnet daraus den Schwefel in dem in HNO_3 Unlöslichen.

Zur genauen Bestimmung des S-Gehaltes muss das Schwarzkupfer im Chlorstrome erwärmt, die flüchtigen Chloride in einer Vorlage aufgefangen werden u. s. w.

In stark durch Antimon und Nickel verunreinigten Schwarzkupfersorten findet sich nicht selten eine merkwürdige, oxydische Verbindung, der Kupferglimmer, eingeschlossen, der, wenn wie im Glimmerkupfer in grösserer Menge vorhanden, nicht nur eine blättrige Struktur des Kupfers verursacht, sondern es auch zur Herstellung von Raffinad (ausser durch Elektrolyse) untauglich macht. Nach der Untersuchung von Hampe besteht der in kleinen, gelben Blättchen beim Auflösen von Glimmerkupfer in Salpetersäure zurückbleibende, von Bleisulfat und Antimonsäure befreite Kupferglimmer aus: $6\,Cu_2O,\ Sb_2O_5 + 8\,NiO,\ Sb_2O_5$. Die Verbindung kann durch Schmelzen mit Soda und Schwefel oder mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden.

4. Für Cementkupfer.

Das aus Kupferlaugen und Grubenwässern durch Eisen (Roheisen, Schmiedeisen-Abfälle, Eisenschwamm) gefällte Cementkupfer ist gewöhnlich durch viele Metalle, ferner Antimon, Arsen, basische Eisensalze, Kalksalze etc. etc. verunreinigt und wasserhaltig.

Zur Probenahme wird eine grössere, aus vielen Säcken entnommene Quantität (25 kg) durch Absieben mit Siebsätzen aus durchlochten Blechen unter Vermeidung des Verstäubens in 3—4 verschiedene Produkte zerlegt und davon in deren Gewichtsverhältniss zum Gesammtgewichte der Siebprodukte für die Untersuchung 100—200 g abgewogen.

Man bestimmt in einem Theile der Lösung (die Lösung von 100 g Substanz wird zu 2 l verdünnt) Kupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Blei, Eisen nach den unter „Handelskupfer" beschriebenen Methoden. Die Edelmetalle werden auf trockenem Wege bestimmt.

Das bei 100° fortgehende Wasser wird mit einer besonderen Einwage von einigen Hundert g ermittelt.

Ein Chlorgehalt wird durch Auskochen einer Durchschnittsprobe von 50 g mit etwa 300 ccm stark verdünnter HNO_3 (1 Vol. vom spec. Gew. 1,2 : 10 Vol. Wasser), Filtriren und Fällung von $^1/_{10}$ des Filtrats mit Silbernitrat bestimmt.

Nachstehend einige Analysen von Schwarzkupfer, Kupferspeise und Cementkupfer.

	Schwarzkupfer			Kupferspeise (Abzugsspeise)
	Mansfeld	Fahlun (Schweden)	Stefanshütte (Oberungarn)	Stefanshütte
Kupfer	94,52	94,44	86,50	37,50
Eisen	0,62	3,29	3,50	11,69
Zink	1,09	0,33	—	nicht best.
Blei	1,93	0,57	—	-
Silber	0,03	0,07	0,30	-
Nickel	0,76	0,23	Spuren	1,15
Kobalt	0,23	0,18		0,74
Schwefel	0,86	0,75	1,10	3,19
Arsen	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.
Antimon	—	—	8,50!	45,73

Cementkupferanalysen

(aus Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. I).

Oker (nach Bräuning) (mit Schmiedeisen gefällt)		Wittkowitz (Mähren)		Rio tinto		
Cu	77,45	Cu	69,45	Cu	51,90	
Pb	0,63	Ag	0,521	Ag	2,35	
Ag	0,10	Au	Spur	Pb	1,45	
Bi	0,006	Bi	0,17	Bi	4,95 !	
As	0,04	Pb	1,50	Fe	7,00	
Sb	0,15	As	1,45	Sb	0,50	
Fe_2O_3	6,72	Fe	2,77	As	2,95 !	
Al_2O_3	0,99	Co	0,13	S	5,10	(als Ferrisulfat etc.)
Zn	1,02	Ni	0,03	CaO	0,60	
Mn	0,02	Zn	0,36	NaCl	0,40	
Co + Ni	0,03	SO_3	5,93	Na_2SO_4	1,40	

Oker (nach Bräuning) (mit Schmiedeisen gefällt)		Wittkowitz (Mähren)		Rio tinto	
MgO + Alkalien	2,71	Cl	1,22	Sand	5,00
SO_3	4,58	P_2O_5	0,20	Kohle	6,40
Cl	1,19	Na_2O	1,48	O, Wasser u. Verlust	10,00
Unlösliches	0,61	CaO	2,19		100,00 %
O, Feuchtigkeit u. Verl.	3,754	MgO	0,28		
	100,00 %	Wasser	2,98		
		An Metalle gebund. O	8,98		
			99,641 %		

5. Für Kupferaschen (Glühspan und Walzsinter), Krätzen und Fegsel.

Von nicht durch Schmutz, Holzpartikel etc. verunreinigten Aschen und Krätzen zerstampft man eine grössere Probe von einigen kg, trennt durch Blechsiebe in mehrere Produkte und wägt entsprechende Mengen, zusammen etwa 50 g ab. Grössere Eisenstückchen werden hieraus mit dem Magneten entfernt; das Uebrige erwärmt man 1 Stunde hindurch in einer bedeckten Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbade mit 300 ccm gewöhnlicher Salzsäure, der in mehreren Portionen zusammen 30 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.) zugesetzt werden. Wenn das Spritzen aufhört, wird verdünnt, die abgekühlte Lösung in einen Literkolben gespült, 50 ccm entnommen, mit 5 ccm H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit HNO_3 versetzt und das Kupfer elektrolytisch auf dem Konus niedergeschlagen. Man kann auch die filtrirte schwefelsaure Lösung mit Natriumhyposulfit fällen, dies in Kupferoxyd überführen und als solches wägen.

Reiner Glühspan und Walzsinter können mit starker Salpetersäure gelöst und die so erhaltene Lösung nach dem Verdünnen sofort elektrolysirt werden.

Durch organische Substanzen verunreinigte Aschen (Fegsel) werden gebrannt, gesiebt und, wenn viel Metallisches darin zu erkennen war, mit Salpetersäure unter Zusatz von wenig Salzsäure 1—2 Stunden erwärmt. Von der stark verdünnten Lösung wird eine 2—2,5 g Substanz entsprechende Menge entnommen, mit H_2SO_4 abgedampft u. s. w. Besteht das Material hauptsächlich aus Oxyden, dann löst man in Salzsäure mit Zusatz von wenig Salpetersäure.

6. Für Phosphorkupfer, Siliciumkupfer und Mangankupfer (Zusätze zu Kupferlegirungen).

Phosphorkupfer wird hauptsächlich als sauerstoffentziehender Zusatz (Ersatz für rothen Phosphor) den Bronzelegirungen zugesetzt, Siliciumkupfer dient zur Herstellung von Siliciumbronze (für Telephondrähte etc.), Mangankupfer zur Herstellung manganhaltiger Kupfer-Zinklegirungen, wie Deltametall etc.

Sie sind sämmtlich sehr spröde, lassen sich leicht pulverisiren und werden in Form sehr feinen Pulvers für die Analyse angewendet.

Gewöhnlich sind sie mit Benutzung sehr reinen Handelskupfers hergestellt.

*a) **Phosphorkupfer*** kommt mit einem P-Gehalt bis zu 20 % in den Handel.

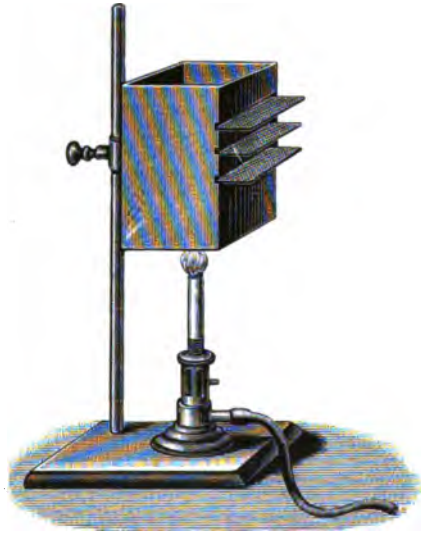
1. Phosphorbestimmung. 0,5 g der sehr fein gepulverten Substanz werden in einer bedeckten Porzellanschale mit 10 ccm HNO_3 (1,4 spec. Gew.) übergossen und die Schale längere Zeit über einer ganz kleinen Flamme erhitzt; wenn nach einer halben Stunde noch unzersetzte Substanz zu erkennen ist, werden nach und nach einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. In diesem Falle wird die erhaltene Lösung mit 10 ccm gewöhnlicher HNO_3 abgedampft. (Phosphorkupfer löst sich viel schneller in Königswasser, dabei verflüchtigt sich aber viel Phosphor als Chlorid.) Man nimmt den Abdampfungsrückstand mit wenig HNO_3 und Wasser auf, filtrirt etwa abgeschiedene Kieselsäure ab, übersättigt die Lösung in einem Becherglase stark mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure durch Magnesiamischung. Von dem Doppelsalz eingeschlossene Spuren von Kupfer wirken kaum auf das Resultat ein, man kann jedoch die ausgewaschene phosphorsaure Ammoniakmagnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure lösen und unter Zusatz von etwas Magnesiamischung rein ausfällen. Man wägt schliesslich das Pyrophosphat, $Mg_2P_2O_7 \times 0{,}27928 = P$.

Verf. zieht die Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung und die Weiterbehandlung des Niederschlages nach dem Verfahren von R. Finkener[1]) vor: Ein Fünftel der Auflösung von 0,5 g Substanz wird durch Abdampfen in einer $^1/_4$ Liter fassenden Porzellanschale zu etwa 10 ccm Volumen koncentrirt, 150 ccm der nach Finkener bereiteten Molybdänsäurelösung zugesetzt und so viel Ammoniumnitrat eingetragen, wie sich bei längerem Umrühren in der Kälte auflöst. Die P_2O_5 scheidet sich in 12—18 Stunden quantitativ als Am-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 1638. — Ztschr. f. analyt. Chemie 1882, S. 566.

moniumphosphomolybdat ab. Nach dieser Zeit filtrirt man durch ein einige Minuten vorher mit koncentrirter Ammoniumnitratlösung befeuchtetes, dichtes Filter ab und wäscht die gelbe Verbindung mit einer 20%igen Lösung von Ammoniumnitrat aus, die mit wenig HNO_3 angesäuert ist. Man kann zuletzt einmal mit 5%iger Salpetersäure (5 ccm HNO_3 von 1,2 spec. Gew. in 100 ccm enthaltend) auswaschen. Der Niederschlag wird darauf mit wenig Wasser in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel gespritzt, den man dann auf ein kochendes Wasserbad stellt. Man bringt das an der Wandung der Schale Haftende durch etwas verdünntes Ammoniak in Lösung, löst damit die noch am Filter haftende gelbe Substanz, wäscht das Filter 3 mal mit wenig Wasser aus und dampft diese Lösung nebst Waschwasser in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade ein. Wenn das Volumen nur noch wenige ccm beträgt, wird ein Tropfen Ammoniak zugesetzt, umgeschwenkt und die Lösung mit wenig Wasser in den gewogenen Porzellantiegel gebracht, dessen Inhalt nach Zusatz einiger Tropfen HNO_3 auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft wird. Zur Verflüchtigung des Ammoniumnitrats und zur Gewinnung einer wägbaren P-Verbindung wird nunmehr der Tiegel auf dem Finkener'schen Stativ (Fig. 75) über der durch (anfangs) 3 Drahnetze abgekühlten Bunsenflamme ganz allmählich erhitzt, durch Herausziehen des untersten Drahtnetzes und Vergrössern der Flamme dann die Temperatur gesteigert, bis schliesslich ein eine Minute lang auf den Tiegel gelegtes Uhrglas nicht mehr durch NH_4NO_3 beschlägt. Noch stärkeres Erhitzen ist nicht nöthig; wenn ein kleiner Theil des gelben Salzes durch zu starkes Erhitzen grünlich-schwarz geworden ist (durch partielle Reduktion von MoO_3), hat dies doch keinen merklichen Einfluss auf die Bestimmung. Man stellt den noch über 100° warmen Tiegel in einen Schwefelsäureexsikkator und wägt den bedeckten Tiegel nach ½ Stunde.

Fig. 75.



Nach Finkener enthält das „gelbe Salz" 3,794% P_2O_5 oder 1,6563% P.

Die „Molybdänsäurelösung“ stellt man her, indem man 80 g käufliches Ammoniummolybdat mit 640 ccm Wasser und 160 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,925) in einer Flasche bis zur Auflösung schüttelt und diese Lösung in mehreren Portionen unter Umrühren in eine gut abgekühlte Mischung von 960 ccm HNO_3 (von 1,18 spec. Gew.) und 240 ccm Wasser einträgt. Man hebt die Lösung in einer lose (durch ein Becherglas) bedeckten Standflasche auf; in einer fest verschlossenen Flasche setzt sie bald erhebliche Mengen eines gelben, sauren Ammoniummolybdats ab.

Von dieser Lösung muss stets ein Ueberschuss angewendet werden, sodass nach Finkener höchstens $^2/_3$ des Zusatzes zur Bildung des gelben Salzes selbst verbraucht werden.

In der zu fällenden Lösung enthaltene Arsensäure geht zum grössten Theil als arsenmolybdänsaures Ammonium in den Niederschlag ein, ebenso fällt gelöste Kieselsäure als entsprechende Verbindung aus. Beide werden vorher abgeschieden (siehe „Einzelbestimmung 4. Phosphor“, S. 224).

2. Kupferbestimmung. 1 g des feinen Pulvers wird in einer bedeckten Porzellanschale mit einer Mischung von 10 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.) und 5 ccm der gewöhnlichen, 25 %igen Salzsäure gelöst, die Lösung mit 1—2 ccm destillirter H_2SO_4 abgedampft, 10 ccm Wasser zugesetzt, nochmals abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, HNO_3 zugesetzt und elektrolysirt.

b) Siliciumkupfer. Enthält meistens ca. 12 % Silicium.

1 g der feingepulverten Substanz wird längere Zeit mit 10—20 ccm HNO_3 (1,4 spec. Gew.) in einer bedeckten Porzellanschale erhitzt, schliesslich 1—2 ccm Salzsäure zugesetzt, weiter erwärmt, mit 2 ccm H_2SO_4 abgedampft und der Rückstand über dem Finkener-Thurme (Fig. 75) bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser unter Erwärmen auf, filtrirt die Kieselsäure ab, wäscht mit heissem Wasser aus und fällt aus dem Filtrate das Kupfer. Das feuchte Filter wird in einem bedeckten Platintiegel bis zur vollständigen Verkohlung des Papiers erhitzt, der Deckel abgenommen und stark geglüht. Man prüft die gewogene SiO_2 auf ihre Reinheit, indem man sie mit 10 ccm reiner Flusssäure und 1 Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade löst, die Lösung abdampft, dann vorsichtig die H_2SO_4 verjagt und den etwaigen Rückstand (CuO) stark bei Luftzutritt glüht.

$$SiO_2 \times 0{,}46667 = Si.$$

c) Mangankupfer. Wird mit sehr verschiedenen Mangangehalten, bis zu 40 %, in den Handel gebracht. Die Fabrikate der Isabellenhütte

(Nassau) z. B. enthalten ca. 4, 10, 15 und 30 % Mangan und sind bez. kupferroth, röthlichgrau, gelblichgrau und grau gefärbt. Zur Probeentnahme werden einige Barren durchbohrt und die feinen Späne gut durchgemischt. Das Mangankupfer enthält stets etwas Eisen (1—2 %), etwas Silicium und die Verunreinigungen des verwendeten Kupfers.

Analyse. 1 g Späne werden in einer bedeckten Porzellanschale in 10—15 ccm schwacher Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 2 ccm H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand zur vollständigen Abscheidung der SiO_2 weiter erhitzt, nach dem Erkalten mit H_2SO_4 und Wasser erwärmt, die Lösung filtrirt und die SiO_2 wie unter „b) Siliciumkupfer" bestimmt[1]). Man verdünnt darauf die Lösung zu 400—500 ccm, setzt noch einige ccm H_2SO_4 hinzu und fällt das Kupfer durch Einleiten von H_2S in die mässig erwärmte Lösung. Der mit schwach schwefelsaurem und H_2S-haltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag von CuS wird entweder nach dem Verfahren von H. Rose in Cu_2S übergeführt, oder in HNO_3 gelöst und die Lösung elektrolysirt. Das Filtrat vom CuS wird in einer Porzellanschale eingedampft, nach der Verjagung des H_2S durch einige Tropfen Bromwasser oxydirt, bis zu ca. 200 ccm koncentrirt, die abgekühlte Lösung zu 300 ccm in einem Messkolben aufgefüllt, 100 ccm (1/3) zur Bestimmung des Eisengehaltes (Reduktion mit amalgamirtem Zink, Titration mit Kaliumpermanganat) entnommen und in 2/3 der Lösung das Mangan nach der Methode von Volhard (S. 37 ff.) durch Titration mit Permanganat bestimmt. Zwei vom Verfasser ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate:

	Kupfer	Mangan	Silicium	Eisen	Nickel	Blei
a)	68,39	29,94	0,07	1,29	0,19	0,06
b)	56,29	40,86	1,08	1,50	0,10	Spur

7. Für Kupferlegirungen mit Zinn, Zink, Blei, Eisen, Mangan und Edelmetallen[2]).

(Kupfer-Nickel-Legirungen und Neusilber siehe unter „Nickel", Weissmetalle (Antifriktionsmetalle) und Britanniametall unter „Zinn", Aluminiumbronzen unter „Aluminium".)

---

[1]) Etwa vorhandenes Blei findet sich als Sulfat bei der Kieselsäure und wird durch Uebergiessen des Filters mit einer heissen Ammoniumacetatlösung ausgezogen.

[2]) Ueber Zusammensetzung, Herstellung und Eigenschaften dieser Legirungen siehe Ausführliches in dem Abschnitte „Kupfer" in Muspratt's Chemie, IV. Aufl., Bd. 4 und in „A. Ledebur, die Metallverarbeitung auf chemisch-physikalischem Wege." Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1882.

Die Kupferlegirungen werden stets mittels Salpetersäure gelöst, bezw. zersetzt, zinnreiche Legirungen müssen in Form von Spänen oder ausgeplatteten Stückchen verwendet werden.

a) Bronzen (Glockengut, Kanonenbronze, Phosphorbronze, Phosphorbleibronze, Maschinenbronze, Manganbronze, Statuenbronze, Medaillenbronze, Siliciumbronze).

1 g Späne werden in einer durch Wasser gekühlten, bedeckten, halbkugelförmigen Schale (am besten in einer Platinschale von ca. 300 ccm Inhalt, deren Ausguss vollständig von dem Uhrglase bedeckt wird) mit 10 ccm reiner HNO_3 von 1,4 spec. Gew. übergossen, die Schale nach $^1/_2$ Stunde auf ein kochendes Wasserbad gestellt, nach dem Verschwinden der nitrosen Dämpfe 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt, 5 Minuten über freiem Feuer gekocht, die Zinnsäure durch ein dichtes, aschenfreies Filter abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, der Niederschlag in den Tiegel gebracht, 10 Minuten stark geglüht, nach einigen Minuten der noch warme Tiegel in den Exsikkator gestellt und nach $^1/_2$ Stunde gewogen. In $SnO_2 \times 0{,}78667 = Sn$ (abgekürzt 0,787).

Das Filtrat von der Zinnsäure wird in einer flachen Porzellanschale (von etwa 15 ccm Durchmesser) mit 2 ccm destillirter H_2SO_4 auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in 30 ccm Wasser gelöst, die Schale durch Schwimmen auf kaltem Wasser abgekühlt und das Bleisulfat nach einer Stunde durch ein kleines Filter abfiltrirt. Man wäscht mehrmals mit schwach schwefelsaurem Wasser (100 ccm Wasser, 0,5 ccm H_2SO_4) und zuletzt 1mal mit reinem Wasser aus, trocknet das Filter und verascht es bei niedriger Temperatur in einem tarirten Porzellantiegel. Haben sich hierbei Bleikügelchen gebildet, so erwärmt man den Tiegel mit einigen Tropfen schwacher HNO_3 auf dem Wasserbade, setzt einen Tropfen H_2SO_4 hinzu, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure (über dem Finkener-Thurm, S. 235) und glüht. Eine grössere Menge Bleisulfat wird vom Filter auf Glanzpapier gebracht und erst nach dem Veraschen des Filters, bezw. nach der Behandlung des Rückstandes mit HNO_3 und H_2SO_4 und dem Verjagen der H_2SO_4 in den Tiegel gegeben. $PbSO_4 \times 0{,}68317 = Pb$ (abgekürzt 0,683).

Aus dem Filtrate vom Bleisulfat bestimmt man zunächst das Kupfer, indem man die Lösung in einem tarirten, grösseren Platintiegel (von ca. 150 ccm Inhalt) mit 5 ccm destillirter H_2SO_4 und 0,2 bis 0,5 ccm HNO_3 vom 1,2 spec. Gew. versetzt, mit der Platinanode umrührt und mit Benutzung des Stativs von Finkener elektrolysirt (siehe „elektrolytische Kupferbestimmung"). (Man darf die Elektrolyse nicht übermässig lange dauern lassen, weil sich sonst, veranlasst durch reichliche Wasserstoffentwicklung an der Kathode, das Kupfer in grossen

Blasen von der Tiegelwandung loslöst. Diese Blasen schliessen Säure ein, die sich nicht durch Auswaschen des Tiegels entfernen lässt.) Nach 6—7 Stunden ist das Kupfer vollständig ausgeschieden, oder noch eine minimale Menge (1 mg oder wenig mehr) davon in Lösung.

Der einfache Apparat wird schnell auseinandergenommen, die Anode mit Uhrglas auf ein Uhrglas gelegt, der Tiegelinhalt in ein Becherglas entleert, der Tiegel 3mal mit je 10—20 ccm destillirtem Wasser ausgespült, mit 5 ccm absolutem Alkohol umgeschwenkt, der Alkohol abgegossen und der Tiegel 5 Minuten auf einem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach $^1/_2$ Stunde bestimmt man die Gewichtszunahme, das Kupfer.

Man spritzt die Anode und das kleine Uhrglas ab, leitet in die mit den Spülwässern vereinigte entkupferte Lösung $^1/_4$ Stunde hindurch H_2S ein, erwärmt und filtrirt die etwa abgeschiedenen Flocken von Cu S durch ein kleines Filter ab. Das Auswaschen kann mit kochendem Wasser geschehen, weil sich das so erhaltene Cu S nicht leicht oxydirt. Durch Veraschen des Filters und starkes Glühen bei Luftzutritt (Rösten) führt man die kleine Menge Cu S in Cu O über, das gewogen wird. Cu O × 0,798 = Cu.

Ergab die Berechnung aus dem gewogenen Cu, dem Cu O, der $Sn O_2$ und dem $Pb SO_4$ nahezu 100 %, so dampft man das Filtrat vom Cu S zur Bestimmung der darin vielleicht noch enthaltenen kleinen Mengen von Fe und Ni über einer kleinen Flamme ein, verjagt (ohne dass Kochen eintritt) die Schwefelsäure und glüht den Rückstand. Besteht derselbe nur aus einem rothen Hauch von Fe_2O_3, dann löst man dies in wenig Salzsäure durch Erwärmen auf, verdünnt die Lösung mit 20—30 ccm Wasser, erwärmt auf ca. 70°, fügt etwas Jodkalium hinzu, rührt um, kühlt die Lösung schnell ab und titrirt das freie Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumhyposulfit. Wenn der Glührückstand z. Th. aus kompakten Stückchen besteht, event. kleine Mengen von Zink und Nickel ausser Eisen vorhanden sind, löst man ihn in einigen ccm Salzsäure, dampft mit einigen Tropfen H_2SO_4 ab, nimmt mit Wasser auf und fällt aus der verdünnten, zuerst (mit Benutzung von Kongorothpapier) durch kohlensaures Natron neutralisirten und dann ganz schwach mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerten Lösung durch längeres Einleiten von H_2S das Zink als Zn S aus (siehe „Zink“). Das Filtrat hiervon wird in einer Porzellanschale gekocht, mit Bromwasser im Ueberschuss versetzt, Nickel und Eisen durch Zusatz von Natronlauge gefällt, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Durch Glühen bei Luftzutritt erhält man aus dem Gemisch von Eisenhydroxyd und Nickeltrihydroxyd die Oxyde Fe_2O_3 + x Ni O, wägt diese, löst sie in Salzsäure, titrirt das Eisen (wie oben),

bringt es als Fe_2O_3 in Abzug und findet das Ni O als Rest. Ni O × 0,7867 = Ni.

Man kann auch aus der Lösung beider zunächst das Eisen als basisches Acetat fällen und aus dem Filtrate hiervon das Nickel durch Natronlauge und Bromwasser als Trihydroxyd, $Ni(OH)_3$; beide werden dann geglüht und als Fe_2O_3 bezw. Ni O gewogen.

Wenn der selten über 0,2 % betragende Nickelgehalt nicht besonders bestimmt werden soll, verfährt man einfacher durch schwaches Uebersättigen der verdünnten salzsauren Lösung des Glührückstandes mit Na_2CO_3, 5 Minuten langes Kochen, Abfiltriren des unreinen basischen Zinkkarbonats, Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen des Niederschlags, der erst nach dem bei möglichst niedriger Temperatur erfolgten Veraschen des Filters in den betreffenden Porzellantiegel gebracht und durch Glühen in unreines (Fe- und ? Ni-haltiges) Zinkoxyd übergeführt wird. Nach dem Wägen löst man dasselbe in wenig Salzsäure, titrirt das Eisen (wie oben) und bringt es als Fe_2O_3 in Abzug. Zn O × 0,8025 = Zn.

Zinkhaltige Bronzen (Maschinenbronze, Lagerguss, Statuenbronze, Medaillenbronze).

Wenn bei der Berechnung (Cu + Zn + Pb) mehr als 1 % (Zn) fehlt, fällt man zunächst das Zink aus der verdünnten, ganz schwach mineralsauren Lösung durch H_2S und wägt es als Zn S (siehe „Zink“). Aus dem Filtrate vom Zn S werden Fe und Ni gemeinsam gefällt und wie oben bestimmt.

Mangan, das manchen Cu-Sn-Zn-Legirungen in Form von Mangankupfer zugesetzt wird (Manganbronze), giebt sich bei der elektrolytischen Fällung des Kupfers durch Violettfärbung der Flüssigkeit an der Anode bezw. Abscheidung von Flocken von wasserhaltigem Mangandioxyd zu erkennen. In diesem Falle dampft man die entkupferte Lösung ein, verjagt den grössten Theil der H_2SO_4, fällt nach dem Verdünnen, Neutralisiren u. s. w. das Zink durch H_2S und aus dem Filtrate vom Zn S durch Natronlauge und Bromwasser Mangan und Eisen gemeinschaftlich, glüht den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag stark im Porzellantiegel bei Luftzutritt und wägt das Gemisch von Mn_3O_4 und Fe_2O_3. Alsdann dampft man mit Salzsäure ab und titrirt das Eisen, das als Fe_2O_3 in Abzug gebracht wird. Mn_3O_4 × 0,7205 = Mn.

Eine genauere Bestimmung des (meist geringen) Mangangehaltes dürfte selten erforderlich sein. Man würde zu diesem Zwecke das Eisen aus der Lösung der beiden Oxyde durch Ammoniumacetat und Kochen abscheiden und aus dem Filtrate von dem basischen Eisenacetat das Mangan durch Zusatz von Ammoniak, Schwefelammonium und Kochen

als Sulfür fällen[1]), nach dem Trocknen durch Glühen mit S im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome in Mn S überführen und dieses wägen. $MnS \times 0{,}63218 = Mn$.

Das Vorhandensein von Mangan lässt sich schnell konstatiren, wenn man einige dcg der Legirung im Reagensglase in wenig Salpetersäure löst oder damit zersetzt, einkocht, den Rückstand glüht und darauf mit etwa 1 g $KClO_3$ schmilzt; eine hierbei entstehende schön rothe Schmelze deutet auf Mangan.

Verunreinigungen der Zinnsäure und ihre Bestimmung.

Eine gelbliche oder bräunliche Färbung der Zinnsäure deutet auf Eisenoxyd; sie kann ausserdem durch Antimonsäure, Arsensäure, Phosphorsäure und wenig Kupferoxyd verunreinigt sein.

Bei technischen Untersuchungen genügt meistens die qualitative Prüfung auf Arsen und Antimon. Zu dem Zwecke schmilzt man die Zinnsäure mit ca. 2 g Aetzkali in einem eisernen oder aus Nickelblech hergestellten Löffel (35 mm Durchmesser, 10 mm tief, der Stiel 150 mm lang) über der grossen Bunsenflamme bis zum ruhigen Fliessen; hierbei schützt man die Hand durch ein Handtuch und kehrt das Gesicht ab. Die fast erkaltete Schmelze wird mittels ca. 25 ccm Wasser in einem Becherglase durch Umrühren in einigen Minuten gelöst, die Lösung mit 25 ccm reiner 25 %-iger Salzsäure übersättigt und in einem vereinfachten Marsh'schen Apparate mit ganz reinem Zink (in Granalienform) geprüft. Ein grosses Reagensglas (180 mm lang, 30 mm lichte Weite) ist hierzu gut geeignet. Man bringt zuerst etwa 10 g Zinkgranalien hinein, dann die zu prüfende Lösung, steckt oben in das Glas einen 30—40 mm dicken Wattepfropf und verschliesst schnell mit einem Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein zur Spitze ausgezogenes, kurzes Glasrohr führt, auf das man eine Platinlöthrohrspitze gesteckt hat. In die Wasserstoffflamme hält man eine glasirte Porzellanplatte und stellt sich auf derselben eine Reihe von „Flecken“ her. Je 1 mg Arsen oder Antimon giebt sofort braune bezw. stumpfschwarze Flecken auf der Platte. Reine (braune) Arsenflecken verschwinden sofort beim Betupfen mit Eau de Javelle, Antimonflecken werden dadurch nicht merklich angegriffen. Hat man diese Flecken wiederholt mit Lösungen von bekanntem Arsen- bezw. Antimongehalte hergestellt, so kann man aus der Intensität der aus der Probelösung erhaltenen Flecken schliessen, ob mehr als „Spuren“ oder mehr als Zehntel-Procente dieser Verunreinigungen in der betreffenden Legirung enthalten sind.

[1]) Rose-Finkener, Quant. Analyse S. 78, 77 und 925. — Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd I, S. 257 u. f.

(Ein höherer Antimon- und Bleigehalt der Bronze macht es wahrscheinlich, dass sie aus „alten Metallen“, z. B. mit Benutzung von durch „Weissmetall“ verunreinigten Spähnen von Lagern etc. hergestellt worden ist. Aus besten Handelsmetallen hergestellte Bronzen dürfen nur wenig (0,1—0,2 %) Blei (aus dem raffinirten Zink des Handels stammend) und Spuren von Arsen und Antimon enthalten; Streitigkeiten betreffend Lieferungen von Legirungen sind nicht selten.)

Zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen wird die Zinnsäure durch Schmelzen mit dem 6fachen Gewichte der Mischung gleicher Theile Soda und Schwefel (oder eben so viel entwässerten Natriumhyposulfits) im Porzellantiegel aufgeschlossen und die mit heissem Wasser erhaltene Lösung filtrirt, wobei Cu, Fe, event. eine Spur Blei als Schwefelmetalle auf dem Filter bleiben, Zinn, Arsen und Antimon als Sulfosalze in Lösung gehen. Beim Betropfen des Filters mit heisser, verdünnter Salzsäure lösen sich FeS und PbS auf, CuS bleibt ungelöst. Zur Abscheidung des Pb wird die Lösung mit einigen Tropfen H_2SO_4 abgedampft, das Eisen aus dem Filtrate nach Zusatz einiger Tropfen Bromwasser durch Ammoniak gefällt, als geglühtes Fe_2O_3 gewogen oder in Salzsäure gelöst und titrirt. Die kleine Menge CuS wird nach dem Auswaschen durch Rösten im Platintiegel in CuO übergeführt und als solches gewogen. Die dunkelgelbe Lösung der Sulfosalze wird (nach dem Verfahren von Hiepe[1])) zur möglichst vollständigen Oxydation des über Na_2S in der Lösung enthaltenen Schwefels mit einem Zusatze reiner Natronlauge zum Sieden erhitzt und nach und nach, nicht bis zur vollständigen Entfärbung, mit kleinen Portionen von wässrigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt; hat sie sich hierbei doch ganz entfärbt, dann muss man vor der Ausfällung der Schwefelmetalle mittels Schwefelsäure einen kleinen Zusatz von Schwefelnatrium machen. Nach längerem Erhitzen der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung (zur Austreibung des H_2S) werden die so nur wenig mit freiem Schwefel gemischten Schwefelmetalle abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, dem kleine Mengen Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt sind. Darauf löst man die Schwefelmetalle in Salzsäure und $KClO_3$, fällt aus der mit rauchender Salzsäure versetzten Lösung durch längeres Einleiten von H_2S nur das Arsen, erwärmt das Filtrat vom Schwefelarsen mit wenig Bromwasser und trennt Zinn und Antimon in der etwas verdünnten Lösung durch reines Eisen (siehe „Weissmetallanalyse“). Das Antimon wird schliesslich als SbO_2 gewogen, das Arsen als $Mg_2As_2O_7$ (siehe „Arsen“). In der Legirung enthaltener Phosphor wird in einer besonderen Probe (siehe unten Phosphorbronze) bestimmt und die ent-

[1]) Chemiker-Zeitung 1889, S. 1303.

sprechende Menge P_2O_5 von der unreinen Zinnsäure event. in Abzug gebracht, obgleich die P_2O_5 nicht quantitativ in die Zinnsäure geht. Man erhält ein genaueres Resultat, wenn man die schliesslich aus dem Filtrate von dem durch Eisen gefällten Antimon erhaltene reine Zinnsäure wägt, als wenn man die Oxyde der Verunreinigungen von der gewogenen unreinen Zinnsäure in Abzug bringt, d. h. ihr Gewicht als Rest ermittelt.

Dieses umständliche und zeitraubende Verfahren wird natürlich nur ausgeübt, wenn eine genaue Analyse der betreffenden Bronze auszuführen ist. In diesem Falle prüft man die Legirung zuerst auf As und Sb, indem man ca. 1 g in 20 ccm reiner Salzsäure und wenig $KClO_3$ löst, die Lösung zu 50 ccm verdünnt und daraus in dem vereinfachten Marsh'schen Apparate mit reinem Zink (wie oben) Wasserstoff entwickelt u. s. w. Ergiebt diese qualitative Prüfung das Vorhandensein von Arsen und Antimon, dann wird die unreine Zinnsäure aufgeschlossen u. s. w.

Phosphorbronze. Man verfährt wie bei der Analyse der gewöhnlichen Bronze und bestimmt den Phosphorgehalt (selten über 0,2%) in einer besonderen Einwage. Nach der Methode des Verf.[1]) werden 1 g feine Späne in einer tiefen, bedeckten Porzellanschale von etwa 10 cm Durchmesser mit 7 ccm HNO_3 vom spec. Gew. 1,4 übergossen, die Schale nach 5 Minuten auf ein kochendes Wasserbad gestellt, nach 10 Minuten das Uhrglas abgenommen und die freie Säure verdampft. Zu dem Rückstande setzt man 10 ccm gewöhnliche Salzsäure, dampft nach dem Umrühren zur Trockne ab, löst den braunen Rückstand in 10 ccm schwacher HNO_3 unter Erwärmen auf, nimmt die Schale vom Wasserbade, giebt 50 ccm der nach Finkener bereiteten Molybdänsäurelösung und 15 g festes Ammoniumnitrat hinzu und rührt um, bis sich alles NH_4NO_3 gelöst hat. Nach 12 Stunden wird filtrirt und der gelbe Niederschlag (Ammoniumphosphomolybdat) nach dem unter „Phosphorkupfer" S. 234 beschriebenen Verfahren von Finkener weiter behandelt.

Kleine Mengen des gelben Salzes (aus Bronze mit höchstens 0,2% P) löst man auf dem Filter in verdünntem Ammoniak, wäscht das Filter mit wenig Wasser aus, verdampft die Lösung in einem tarirten Porzellantiegel (50 mm Durchmesser) auf dem Wasserbade bis zu 1—2 ccm Vol., setzt einen Tropfen Ammoniak hinzu, schwenkt um, bringt das gelbe Salz durch Zusatz von 1—2 ccm HNO_3 wieder zur Abscheidung, dampft zur Trockne ab und verjagt das NH_4NO_3 über dem Finkener'schen Stativ (siehe „Phosphorkupfer").

[1]) Bruno Kerl, Fortschr. in der metallurg. Probirkunst. Leipzig 1887, S. 92.

Wenn die zu untersuchende Phosphorbronze Arsen enthält (was selten vorkommt, da zur Herstellung der P-Bronze besonders reines Handelskupfer verwendet wird), nimmt man den braunen Abdampfungsrückstand mit Salzsäure und Wasser auf, verdünnt zu 500 ccm, erwärmt, leitet längere Zeit H_2S ein, filtrirt von dem voluminösen Niederschlage (Cu, Sn, ? Pb, As) ab, dampft das Filtrat vollständig ab, spült den Rückstand in eine kleinere Schale (10 cm Durchmesser), dampft mit 10 ccm HNO_3 ab und fällt dann die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung wie oben.

Ebenso verfährt man bei der P-Bestimmug in Bronzen mit erheblichem Bleigehalte. Besonders in den Vereinigten Staaten wird eine Phosphor-Bleibronze vielfach als Lagermetall benutzt. Die Normalzusammensetzung der von der Pennsylvania-Eisenbahn viel verwendeten Legirung ist: 79,70% Cu, 10,00% Sn, 9,50% Pb und 0,80% P. — Verf. fand in „Kühne's Phosphor-Bleibronze": 78,01% Cu, 10,36% Sn, 10,45% Pb, 0,09% Fe, 0,26% Ni und 0,57% P, dieselbe ist demnach identisch mit der amerikanischen Legirung. Zahlreiche Analysenresultate finden sich in Muspratt, IV. Aufl. Bd. 4 unter „Kupfer".

Siliciumbronze. Diese nur sehr wenig (unter 0,1%) Silicium, häufig kleine Mengen Zinn und Zink enthaltende Legirung wird besonders zur Herstellung von Telegraphen- und Telephondrähten verwendet.

Man verfährt wie bei der Bronzeanalyse, zersetzt 1 g mit 10 ccm HNO_3 von 1,4 spec. Gew., setzt 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten und filtrirt die (siliciumhaltige) Zinnsäure ab. Das Filter wird im Platintiegel verascht, die Zinnsäure stark geglüht, gewogen, 1 Tropfen H_2SO_4 und 2 ccm reine Flusssäure in den Tiegel gegeben, auf dem Wasserbade abgedampft, aus dem Rückstande die Schwefelsäure verjagt, dann stark geglüht und die reine Zinnsäure gewogen. Die in die Zinnsäure gegangene Kieselsäure ergiebt sich aus der Differenz.

Das Filtrat von der Zinnsäure wird zur Abscheidung der gelösten Kieselsäure mit 3 ccm H_2SO_4 abgedampft und der Rückstand bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt. Man nimmt mit Wasser auf, filtrirt die vielleicht durch eine Spur Bleisulfat verunreinigte Kieselsäure ab, wäscht mit Wasser aus, übergiesst das Filter zuletzt mit einer verdünnten kochenden Lösung von Ammoniumacetat und versetzt das Abgelaufene mit einigen Tropfen einer Kaliumchromatlösung. Hierbei etwa ausfallendes Bleichromat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 100° getrocknet. Das Filter mit der Kieselsäure wird verascht, die SiO_2 gewogen. $SiO_2 \times 0{,}46667 = Si$.

Aus dem schwefelsauren Filtrate von der Kieselsäure fällt man

das Kupfer elektrolytisch, dampft dann die entkupferte Lösung ab, verjagt die Schwefelsäure und bestimmt in dem Rückstande Eisen und etwa vorhandenes Zink, wie unter „Bronzeanalyse" beschrieben.

Wenn es sich nur um die Siliciumbestimmung handelt, kann man die Lösung der Substanz in Königswasser nach dem Abdampfen noch zweimal mit je 15 ccm Salzsäure zur Trockne bringen, den Rückstand auf 120° erhitzen, nach dem Erkalten mit rauchender Salzsäure befeuchten, in Wasser lösen, abfiltriren, die SiO_2 mit Wasser auswaschen etc. und nach dem Wägen (zur Prüfung auf Verunreinigungen) mit wenig Flusssäure und 1 Tropfen H_2SO_4 wie oben behandeln.

Zwei von Hampe analysirte Proben von Weiller's Patent-Siliciumbronze hatten folgende Zusammensetzung:

	a) Telegraphendraht	b) Telephondraht
Kupfer	99,94%	97,12%
Zinn	0,03%	1,14%
Eisen	Spur	Spur
Zink	—	1,62%
Silicium	0,02%	0,05%

b) Messing und messingähnliche Legirungen (Messing, Gelbguss, Tombak, Rothguss, Aluminiummessing, Muntz-Metall, Aich-Metall, Sterro-Metall, Delta-Metall, Durana, unechtes Blattgold, Bronzepulver, Schlagloth oder Hartloth, Weissmessing und Knopfmetall etc. etc.).

Diese Legirungen enthalten Kupfer und Zink als Hauptbestandtheile, als Nebenbestandtheile entweder nur die Verunreinigungen des Kupfers und des Zinks, oder absichtliche Zusätze, namentlich von Zinn, Eisen, Mangan, Blei oder Aluminium.

Von zinnfreien Legirungen löst man 1 g in der bedeckten Porzellanschale in 10—15 ccm HNO_3 von 1,2 spec. Gew. auf dem kochenden Wasserbade, dampft nach Zusatz von 5 ccm 50%-iger Schwefelsäure ab, nimmt mit 30 ccm Wasser auf, kühlt ab, sammelt das Bleisulfat auf einem kleinen Filter und fällt das Kupfer im grossen Platintiegel elektrolytisch aus (siehe „elektrolytische Kupferfällung" und „Bronzeanalyse"). Die entkupferte Lösung nebst den Spülwässern vom Ausspülen des Tiegels und Abspülen der Anode wird in einem grossen Becherglase (500 ccm Inhalt) unter Abkühlung mit Wasser mit Ammoniak neutralisirt, ganz schwach schwefelsauer gemacht, zu 400 ccm verdünnt, 2—3 Stunden lang H_2S eingeleitet und nach 12 Stunden das ZnS abfiltrirt (siehe „Zink").

Das Filtrat vom ZnS wird bis zu etwa 100 ccm Vol. abgedampft, das Eisen darin durch einige Tropfen Bromwasser oxydirt, der Ueberschuss von Brom fortgekocht, die Lösung nach dem Erkalten neutra-

lisirt, Eisen und Aluminium (Aluminiummessing) durch Zusatz von Ammoniumacetat und Kochen gefällt und aus dem Filtrate das Mangan durch Ammoniak und Schwefelammonium in bekannter Weise abgeschieden (siehe „Mangan“).

Den Eisenoxyd - Thonerdeniederschlag trocknet man, verascht das Filter im Platintiegel, bringt die Substanz dazu, glüht schliesslich stark bei Luftzutritt und wägt das Gemisch der Oxyde. (Ein nennenswerther Thonerdegehalt giebt sich an der hellrothen Farbe der Oxyde zu erkennen). Nach dem Wägen werden die Oxyde durch Schmelzen mit dem sechsfachen Gewichte $KHSO_4$ aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und Fe und Al in bekannter Weise durch Kalilauge geschieden.

Viel zweckmässiger ist die Bestimmung der Thonerde in dem Gemische aus der Differenz, indem man den Aufschluss mit $KHSO_4$ in heisser, verdünnter H_2SO_4 im Tiegel auflöst, die Lösung in einen Erlenmeyerkolben spült, das Eisen durch amalgamirtes Zink reducirt und das Ferrosulfat mit einer gestellten Lösung von Kaliumpermanganat titrirt.

$$Al_2O_3 \times 0{,}534 = Al.$$

Als Betriebsprobe für Messingwerke empfiehlt sich folgende: Auflösen und Abscheiden des Bleis wie oben, Ausfällen des Kupfers durch Elektrolyse und Uebersättigung der entkupferten Lösung im Becherglase mit Ammoniak, wobei nur eine gelbliche Färbung von einer Spur Eisen, oder ein Niederschlag von (eventuell durch Titration zu bestimmendem) Eisenhydroxyd bei stärkerer Verunreinigung erfolgt. (Diverse Messingsorten, z. B. Patronenmessing, müssen mit ganz bestimmten Metallgehalten geliefert werden und dürfen nur wenig Blei und Spuren von Eisen enthalten.) Noch schneller lässt sich die Abscheidung des Kupfers (z. B. aus $^1/_3$ des Filtrats vom $PbSO_4$) nach starkem Ansäuern mit H_2SO_4 durch Natriumthiosulfat bewirken (siehe S. 198); das CuS wird dann durch Rösten in CuO übergeführt. Auch die Abscheidung des Kupfers als Rhodanür u. s. w. genügt vollkommen für eine Betriebsprobe. Der Zinkgehalt ergiebt sich aus der Differenz an 100%.

Zinnhaltige Legirungen (manches Patronenmessing, Rothguss, Bronzepulver, Schlagloth etc.) werden wie „Bronzen“ analysirt. —

(Sehr geringe Mengen von Antimon (aus dem Handelskupfer) verursachen Kaltbruch des Messings und machen die Legirung ungeeignet zum Auswalzen; aus diesem Grunde wird das sehr häufig antimonhaltige elektrolytische Handelskupfer ungern von den Messing-Fabrikanten verwendet. Nach den sehr sorgfältigen Untersuchungen von

E. S. Sperry[1]) darf bestes Messing (für Kaltwalzen) nicht über 0,01% Antimon enthalten. Ganz ähnlich schädlich wirkt Wismuth; Arsen wirkt viel weniger ungünstig, es kommen dünne Messingbleche mit 0,1% Arsen nicht selten vor.)

c) Legirungen des Kupfers mit Gold und Silber.

Ueber die Bestimmung des Edelmetallgehaltes siehe „Gold" und „Silber".

1. Goldkupferlegirungen. Man löst die ausgeplattete Legirung in Königswasser, dampft ab, digerirt den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure, verdünnt, filtrirt das etwa abgeschiedene Chlorsilber nach einigen Stunden durch ein kleines Filter und fällt das Gold aus dem Filtrate durch Oxalsäure[2]), indem man die heisse, verdünnte Lösung mit einem Ueberschusse von reiner Oxalsäure versetzt, nach dem Entweichen der CO_2 in der Siedehitze allmählich mit reinem Aetzkali neutralisirt und die tiefblaue Lösung von Kupfer-Kaliumoxalat abfiltrirt. Man erhält so das Gold frei von Kupferoxalat; das Kupfer fällt man durch Kochen der Lösung (Filtrat vom Gold) mit Kali- oder Natronlauge als Oxyd, wäscht dasselbe gut aus, trocknet, glüht und wägt es.

Will man etwa vorhandene Verunreinigungen in der Goldkupferlegirung bestimmen, dann fällt man aus dem verdünnten, mit H Cl angesäuerten Filtrate vom Chlorsilber das Gold durch Einleiten von SO_2 und Erwärmen aus, kocht aus dem Filtrate vom Gold die SO_2 fort, oxydirt mit wenig HNO_3, dampft mit H_2SO_4 ab, filtrirt etwa abgeschiedenes Bleisulfat ab, fällt das Kupfer elektrolytisch, prüft das Kupfer (nach den unter „Analyse von Handelskupfer" angegebenen Methoden) auf einen Wismuthgehalt und bestimmt das Wismuth. Die entkupferte Lösung wird abgedampft, die Schwefelsäure verjagt und im Rückstande die meist vorhandene Spur Eisen, Nickel etc. bestimmt (siehe „Bronzeanalyse").

2. Silberkupferlegirungen. (Münzlegirungen, Legirung für Silbergeräthe; Ag-, Cu- und Zn-haltiges Silberloth und Bronzepulver; Cu-, Ag-, Zn-, Ni-Scheidemünzen etc.).

Die Legirung wird in HNO_3 gelöst, das Silber aus der stark verdünnten Lösung durch H Cl gefällt, das Filtrat mit H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, von Bleisulfat abfiltrirt, das Cu elektrolytisch gefällt (Cu-Niederschlag auf Bi zu prüfen) und in der entkupferten Lösung Zink, Nickel und Eisen nach bekannten Methoden bestimmt (siehe „Bronzeanalyse").

[1]) Transactions of the Americ. Inst. of. Min. Eng., Atlantic City Meeting. Febr. 1898. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1898, S. 117 (Notizen).

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 127.

8. Kupferlaugen (Vitriollaugen, Chloridlaugen von Extraktionsprocessen).

Je nach dem anscheinenden Gehalte werden 10—50 ccm der Lauge mit überschüssiger H_2SO_4 abgedampft, etwa abgeschiedenes Bleisulfat auf einem Filter gesammelt, aus dem Filtrate das Kupfer durch reines Zink (siehe „schwedische Probe“) gefällt und in der vom Fällkupfer dekantirten Flüssigkeit sofort das Eisen mit Kaliumpermanganat titrirt.

9. Verkupferungsbäder.

50 ccm werden zur Zerstörung der Cyan-Verbindungen unter einem Abzuge mit überschüssiger H_2SO_4 abgedampft und der Rückstand bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4 erhitzt. Nach dem Erkalten löst man den R. in Wasser und fällt das Kupfer elektrolytisch, oder nach der „schwedischen Probe“ etc. In den meisten Fällen dürfte auch die Titration der mit Ammoniak übersättigten Lösung mit Cyankaliumlösung (siehe S. 204) genügen.

Blei.

Man bestimmte den Metallgehalt in Erzen und Hüttenprodukten (mit Ausnahme des Metalls selbst und des Hartbleis) im Hüttenbetriebe bisher fast ausschliesslich nach schnell auszuführenden Methoden auf trockenem Wege[1]), obgleich die betreffenden Proben sehr ungenaue, 1,5—5% zu niedrige Resultate ergeben.

Wegen dieses erheblichen Mangels der trockenen Proben sucht man schon seit längerer Zeit nach „schnellen“, analytischen Methoden; solche sind in den letzten Jahren entstanden, haben sich bewährt und schon vielfach Eingang in die Hüttenlaboratorien, ganz besonders aber in die Handelslaboratorien gefunden. So wird in dem sehr bedeutenden Erzhandel der Ver. Staaten z. B. das Ergebniss der „nassen Probe“ jetzt auch schon für Bleierze durchweg als Grundlage der Bewerthung angenommen.

Gegenstand der Untersuchung sind: Erze, Hüttenprodukte (Bleistein, Bleispeise, Glätte, Abstrich, Gekrätz, Flugstaub, Schlacken, Werkblei, Weichblei oder Handelsblei, Hartblei oder Antimonblei), Bleilegirungen, Metallkrätzen etc.

[1]) Ausführliches über „Bleiproben“ findet sich in den Probirbüchern von Br. Kerl.

Die wichtigsten ***Bleierze*** sind:

Bleiglanz, Pb S, mit 86,6 % Blei; enthält stets Silber als isomorphes Ag_2S, und zwar Spuren bis über 1%. Am häufigsten kommen Silbergehalte von einigen $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ Procenten vor.

Weissbleierz, $Pb\,CO_3$, mit 77,6% Blei.

Vitriolbleierz oder Anglesit, $Pb\,SO_4$, mit 68,3% Blei.

Grün- und Braunbleierz oder Pyromorphit, $3\,Pb_3\,P_2\,O_8 + Pb\,Cl_2$, mit 76,2% Blei.

Seltener sind:

Mimetesit ($3\,Pb_3\,As_2\,O_8 + Pb\,Cl_2$), Rothbleierz ($Pb\,Cr\,O_4$), Gelbbleierz ($Pb\,Mo\,O_4$), Vanadinbleierz ($3\,Pb_3\,V_2\,O_8 + Pb\,Cl_2$), Scheelbleierz ($Pb\,W\,O_4$) etc. etc.

Trockene Bleiproben für Erze etc.

Sie bezwecken die Abscheidung des Metalls durch ein Schmelzen mit Reduktions- und Flussmitteln; geschwefelte Erze oder Hüttenprodukte werden (beim Verschmelzen in Thongefässen) durch einen besonderen Zusatz von metallischem Eisen entschwefelt oder in eisernen Tiegeln verschmolzen. Wegen der Flüchtigkeit des Metalls in hoher Temperatur (die durch die Anwesenheit von Arsen, Antimon und Zink noch gesteigert wird), zum kleineren Theil auch durch Verschlackung, entstehen hierbei immer erhebliche Metallverluste. Aus unreinen, Sb, As, Cu, Zn, Bi etc. enthaltenden Erzen erhält man stets durch diese mehr oder weniger verunreinigtes Blei.

Den Edelmetallgehalt bestimmt man gewöhnlich durch besondere Proben (siehe „Silber"), vereinzelt wird er auch durch direktes Abtreiben der durch die „Probe im eisernen Tiegel", besser der bei der „Pottaschenprobe" erhaltenen Werkbleikönige ermittelt (siehe „Silber", Kupellation).

1. Die Niederschlagsprobe im eisernen Tiegel oder belgische Probe.

Diese beste aller trockenen Bleiproben eignet sich besonders für reiche, wenig verunreinigte Bleiglanze, gestattet eine grössere Einwage als die sonstigen Proben und verläuft schnell, wodurch grössere Bleiverluste vermieden werden. Im günstigsten Falle erhält man aus reinem Bleiglanz 85,25% statt 86,6%; der durchschnittliche Bleiverlust bei der Probe beträgt annähernd 2%.

Ausführung. Man erhitzt den dickwandigen, eisernen Tiegel etwa 12 cm hoch, 8 cm obere Weite) im „Windofen" zur beginnenden

Rothgluth, trägt das Erz und die Beschickung ein (z. B. 50 g Erz, 100 g schwarzer Fluss oder 100 g einer Mischung von 85 Thl. Pottasche und 15 Thl. Mehl, 5—10 g Borax und 10 g verknistertes Kochsalz, die hinter einander auf der Metallschaufel (Fig. 45 S. 122) liegen), bedeckt den Tiegel, bringt ihn in etwa 5 Minuten zur hellen Rothgluth, in der dann die Beschickung innerhalb weiterer 10 Minuten zum ruhigen Fliessen kommt. Dann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, lässt ihn einige Minuten abkühlen und giesst den dünnflüssigen Inhalt in einen mit Graphit oder Röthel ausgestrichenen und angewärmten „Einguss" (Fig. 46 S. 122), der zur schnelleren Abkühlung einige cm tief in Wasser eingetaucht wird. Nach dem Erkalten trennt man die Schlacke von dem Bleikönige durch einige Hammerschläge, reinigt ihn durch Abspülen mit heissem Wasser und Abbürsten mit einer scharfen Bürste, bequemer durch Beizen mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet und wägt ihn.

In dem Tiegel schmilzt man sofort nach dem Ausgiessen der Probe etwa 20 g Fluss und 5 g Kochsalz ein, entleert diese Schmelze nach etwa 10 Minuten in einen Einguss und erhält gewöhnlich noch ein kleines Bleikügelchen; dann kann eine neue Probe ausgeführt werden.

(Diese Proben stehen fast auf allen Bleihütten in Anwendung; sie eignen sich auch zur Bestimmung des Bleigehaltes in den sehr ungleichmässig beschaffenen Bleikrätzen, von denen grössere Durchschnittsproben (nach dem Sieben) genommen werden müssen.)

Ein etwaiger Antimongehalt des Erzes geht bei der Probe nahezu quantitativ in den Bleikönig und kann darin bestimmt werden (siehe „Hartblei"); er wird von der Hütte als Blei bezahlt.

W. Witter[1]) (Staatshüttenlaboratorium zu Hamburg) mischt 25 g Erz mit 30 g „Fluss" (72 Th. Soda, 40 Th. Borax, 9 Th. Weinstein), giebt eine Decke von 15 g Fluss und trägt nach dem Einschmelzen nochmals 15 g Fluss ein, um an der Tiegelwandung haftende Bleipartikelchen niederzureissen. (Andere suchen dies durch die „Kochsalzdecke" zu erreichen). Der erwähnte „Fluss" wird von den rheinischen Bleihütten benutzt.

2. Sonstige Proben für geschwefelte Erze.

Kleinere Einwagen (1 Probircentner, = 5 g bezw. 3,75 g) von Erzen mit mehr Gangart und wenig fremder Schwefelmetalle werden vielfach in thönernen Probirgefässen (Tuten und Bleischerben) mit Pottasche und Mehl, Borax und Zusatz von metallischem Eisen (15 mm langes Stück Telegraphendraht) geschmolzen (deutsche Probe), die Probir-

[1]) Freundliche Privatmittheilung.

gefässe nach dem Erkalten zerschlagen, das Blei vom überschüssigen Eisen getrennt, abgebürstet und gewogen. Nach dem sehr praktischen amerikanischen Verfahren stellt man während des Schmelzens einen oder mehrere starke Eisennägel in die betreffenden Scherben und zieht sie nach dem Herausnehmen der Scherben aus der Muffel vorsichtig heraus. Die Dauer der Probe ist etwa 1 Stunde.

Die Ilsemann'sche oder Oberharzer Pottaschenprobe besteht in einem Verschmelzen des nur mit Pottasche gemischten Erzes unter einer Kochsalzdecke im kleinen Bleischerben; sie muss im Muffelofen ausgeführt werden, ist in der Art der Ausführung sehr von der Erzbeschaffenheit abhängig und giebt sehr schwankende Resultate. Der Silbergehalt des Erzes geht hierbei vollständig in den Bleikönig ein.

Die Schwefelsäureprobe (bestehend in der Darstellung möglichst reinen Bleisulfats auf nassem Wege und Verschmelzen desselben mit Pottasche, Mehl und Eisen) eignet sich besonders für durch fremde Schwefelmetalle etc. stark verunreinigte Erze.

3. Proben für oxydische Erze und Hüttenprodukte.

Diese Materialien werden in Tuten oder Scherben mit Fluss- und Reduktionsmitteln verschmolzen (z. B. Weissbleierz und Glätte); ein etwaiger Schwefelgehalt (Vitriolbleierz, Abstrich, Flugstaub) erfordert Zusatz von Eisen, ein hoher Gehalt an „Erden" (z. B. Mergel im „Herd") reichlichen Boraxzusatz. Schlacken und arme Abgänge werden in grösserer Einwage in Tiegeln reducirend-solvirend verschmolzen und dabei, als Ansammlungsmittel für das Blei, häufig fein vertheiltes Silber in abgewogener Menge zugesetzt. Die Resultate der trockenen Schlackenproben sind sehr ungenau.

Nasse Bleiproben für Erze etc.

Als „schnelle Methoden" sind die gewichtsanalytischen von Rössler und von Schulz und Low, die elektrolytische Methode und die Titrationsmethoden zu bezeichnen.

1. Gewichtsanalytische Methoden.

a) Bestimmung des Bleis als Sulfat.

Von antimonfreien Erzen (Bleiglanz mit Blende, Schwefelkies, Arsenkies, Kupferkies etc. und Gangart) wird 1 g sehr feines Pulver in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm HNO_3 von 1,4 spec. Gew. über-

gossen, der Kolben umgeschwenkt und schräg auf das heisse Sandbad gelegt. Wenn die Oxydation beendigt ist (nach $^1/_2$ Stunde etwa), giebt man 10 ccm 50%-ige H_2SO_4 in den Kolben, schwenkt um und kocht auf dem Sande bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen ein. Den erkalteten Rückstand übergiesst man mit 30 ccm Wasser, erwärmt damit $^1/_4$ Stunde im kochenden Wasserbade (oder auf dem Sandbade), kühlt den Kolben ab, entfernt die Fe, Cu, Zn etc. enthaltende Lösung durch Dekantiren durch ein Filter, wäscht das unreine Bleisulfat im Kolben einmal durch Dekantiren mit schwach schwefelsaurem Wasser (0,5 ccm H_2SO_4 in 100 ccm Wasser) und zweimal mit reinem Wasser aus, bringt 20 ccm koncentrirter Ammoniumacetatlösung (durch Neutralisiren des gew. Ammoniaks mit 50%-iger Essigsäure hergestellt), einige Tropfen Ammoniak und 20 ccm Wasser in den Kolben und erhitzt damit zum Sieden, um das Bleisulfat vollständig aufzulösen. Man filtrirt dann die heisse Lösung durch das beim Dekantiren benutzte Filter in ein Becherglas, wäscht den Kolben und das Filter 3 mal mit heissem Wasser, dem etwas Ammoniumacetat zugesetzt worden ist, aus und fällt das Blei in der abgekühlten Lösung (ca. 200 ccm) durch Zusatz von 10 cc H_2SO_4 wieder als Sulfat.

Den schweren Niederschlag filtrirt man nach 1—2 Stunden ab, wäscht ihn 3 mal mit reinem Wasser[1]) und 1 mal mit starkem Alkohol aus, trocknet das Filter im Luftbade, bringt das Sulfat möglichst vollständig herunter auf Glanzpapier, verascht das Filter bei niedriger Temperatur im tarirten Porzellantiegel, bringt die Substanz dazu und erhitzt allmählich bis zum Glühen.

$$PbSO_4 \times 0{,}6832 = Pb.$$

(Wenn sich beim Veraschen des Filters Bleikügelchen gebildet haben, setzt man einige Tropfen schwache HNO_3 hinzu, erwärmt zur Auflösung des Bleis auf dem Wasserbade, setzt einen kleinen Tropfen H_2SO_4 hinzu, dampft ab, verjagt die Schwefelsäure über dem Finkener-Thurm und bringt dann erst die Hauptmenge des getrockneten Bleisulfats in den Tiegel.)

Von bleiarmen Erzen, Bleisteinen etc. werden bis zu 5 g eingewogen.

Wenn das Erz viel kalkige Gangart enthält, kann sich beim Abkühlen der mit H_2SO_4 versetzten Acetatlösung über dem dichten Bleisulfat ein lockerer Niederschlag von Gips, aus sehr feinen und verfilzten Nadeln bestehend, bilden. In diesem Falle giesst man die klare

[1]) Die geringe Löslichkeit des Bleisulfats in reinem Wasser kommt hier nicht in Betracht.

Lösung möglichst vollständig von dem Niederschlage ab, giebt 200 ccm Wasser und einige Tropfen H_2SO_4 in das Becherglas, erwärmt es eine Stunde lang im kochenden Wasserbade, rührt häufig um, kühlt darauf vollständig ab, sammelt das reine Bleisulfat auf einem Filter u. s. w. wie oben.

Ein kalkiges Erz mit sehr geringem Bleigehalte löst man zweckmässiger in Salzsäure, filtrirt die mit kochendem Wasser (des schwerlöslichen $PbCl_2$ wegen) verdünnte Lösung in ein Becherglas, fällt das Blei, in Lösung gegangenes Cu etc. durch Einleiten von H_2S, filtrirt und behandelt das vom Filter gespritzte, unreine PbS mit HNO_3 und H_2SO_4 wie oben.

Antimonhaltiger Bleiglanz wird mit starker Salpetersäure (10 ccm vom spec. Gew. 1,4) unter Zusatz von 2 g Weinsäure zersetzt, 50 ccm Wasser in den Kolben gegeben, erwärmt, nach 10 Minuten abgekühlt und das Blei durch 10 ccm dest. H_2SO_4 ausgefällt, wobei eine kleine Menge, etwa 2 mg, in Lösung bleibt. Nach einer Stunde wird dekantirt, das Sulfat ausgewaschen, in Ammoniumacetat gelöst u. s. w. wie oben. A. H. Low (Denver) behandelt antimonhaltigen und wismuthhaltigen Bleiganz mit starker HNO_3, kocht mit H_2SO_4 ein, nimmt mit Wasser auf, dekantirt die stark schwefelsaure Lösung ab und bringt das Antimon aus dem rohen Bleisulfat dadurch in Lösung, dass er es mit einer Lösung von 2 g Seignettesalz (weinsaurem Kalinatron) in 50 ccm Wasser und Zusatz von 1 ccm H_2SO_4 auskocht.

Antimonreiche Erze (z. B. Bournonit, $CuPb.SbS_3$) und Hüttenprodukte (Bleispeisen) schliesst man am besten durch Schmelzen mit Soda und Schwefel (oder entwässertem Natriumhyposulfit) auf, laugt mit heissem Wasser aus, sammelt das Unlösliche (PbS, CuS, FeS etc.) auf einem Filter, wäscht es aus, spritzt es vom Filter in eine Schale und behandelt es mit HNO_3 und darauf folgendem Zusatze von H_2SO_4 wie oben. Aus der Lösung der Sulfosalze kann man Sb und As bestimmen (siehe diese).

In dem ersten Filtrate vom Bleisulfat (siehe oben) kann natürlich der Gehalt an Kupfer, Zink, Eisen etc. bestimmt werden, indem man zunächst das Kupfer (mit Bi, As, Sb etc.) durch H_2S fällt. — Das ausgewaschene Bleisulfat kann durch Kochen mit Sodalösung oder durch Digeriren mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat schnell und vollständig in Bleikarbonat übergeführt werden, das mit heissem Wasser auszuwaschen ist. Löst man dieses darauf in heisser und verdünnter Salpetersäure, filtrirt von der Gangart ab in eine Classen'sche Schale und setzt der Lösung noch so viel Salpetersäure zu, dass sie 15—20 Volumproc. HNO_3 von 1,38 spec. Gew. enthält, so

ist sie vorzüglich zur elektrolytischen Abscheidung des Bleis als PbO_2 (siehe unten) geeignet.

b) Bestimmung des Bleis als Metall oder als Legirung mit Wood-Metall.

1. ***Verfahren von v. Schulz und Low***[1]) ***(Denver).*** Das durch Auskochen mit schwach schwefelsaurer Seignettesalzlösung gereinigte Bleisulfat aus 1 g Erz (siehe oben) wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Filter durch siedend gesättigte Salmiaklösung aufgelöst, das Filtrat in einem Kolben, zur Abscheidung des Bleis als Metall, 5 Minuten lang nach Zusatz von 3 Stücken Aluminiumblech (1,5 mm stark, 35 mm lang, 15 mm breit) gekocht, der Kolben mit kaltem Wasser gefüllt, sein Inhalt in eine Porzellankasserole entleert, das am Aluminium haftende Blei unter Wasser abgeschabt, dekantirt, das Blei in eine kleine Porzellanschale gespült, nach dem Abgiessen des Wassers mit einem Achatpistill stark zusammengedrückt, noch mehrmals mit destillirtem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol abgespült, schnell im Luftbade getrocknet und gewogen. Dauer der ganzen Probe, mit der Zersetzung des Erzes beginnend, 40 Minuten. Aus reinem Bleiglanz (mit 86,6% Pb) werden nach dieser Probe 86,4% erhalten.

2. ***Verfahren von C. Rössler***[2]). Die Methode beruht auf der Ausfällung des Bleis als Metallschwamm aus einer möglichst reinen (von Cu und Sb freien) Lösung von Chlorblei durch reines, metallisches Zink in Granalienform und der Ansammlung des ausgewaschenen Bleis in unter heissem Wasser geschmolzenem, vorher gewogenem Wood-Metall. Aus Cu- und Sb-haltigen Erzen stellt man sich (nach den oben besprochenen Methoden) möglichst reines Bleisulfat her, das dann nach dem Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure durch Zink ebenso schnell reducirt wird wie Chlorblei. — Das zu den Proben nöthige Wood-Metall (Schmelzpunkt ca. 70° C.) stellt man sich durch Zusammenschmelzen von 20 Th. reinstem Wismuth[3]), 10 Th. Blei, 5 Th. Zinn und 5 Th. Kadmium in einer kleinen Porzellankasserole mit Zusatz eines Stückchens Paraffin her, deckt mit einem Eisenschälchen zu, wenn das Paraffin zu brennen anfängt, lässt nach dem Einschmelzen abkühlen,

---

[1]) Engin. a. Min. Journ. 1892, Vol. 53, No. 25. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1892, S. 473.

[2]) Ztschr. f. analyt. Chemie 24, S. 1. — Kerl, Probirbuch, II. Aufl. S. 61. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1885, S. 172, 179. — Balling, Fortschritte im Probirwesen, S. 122 u. f.

[3]) Von E. Merck, Darmstadt, oder C. A. F. Kahlbaum, Berlin S.O. Schlesische Str., zu beziehen.

rührt dann mit zusammengefaltetem Fliesspapier gut um und giesst das flüssige Metall sofort in eine eiserne „Kaliform". Von den so erhaltenen Stangen schlägt man mit dem scharfen Meissel Stücke im annähernden Gewichte von 2 g ab.

Reines, bleifreies Zink wird entweder in Granalien oder als dünnes Blech verwendet. Letzteres stellt man sich her, indem man 50—100 g Zink in einem Thontiegel oder Porzellantiegel über einem „Dreibrenner" einschmilzt, durch Einwerfen eines Stückchens Salmiak das Oxydhäutchen beseitigt und das Metall im dünnen Strahl aus 10—20 cm Höhe auf eine Steinplatte oder blanke Eisenplatte fliessen lässt. Nach dem Erkalten schneidet man davon Streifen.

Ausführung. 0,5—1 g des sehr fein geriebenen Erzes (Bleiglanz, Weissbleierz, auch Glätte) wird in einem grossen Reagensglase (180 mm lang, 30 mm weit) mit 20—30 ccm gewöhnlicher, 25%-iger Salzsäure übergossen, das Rohr schräg auf das geheizte Sandbad gelegt und bis zur vollständigen Zersetzung des Erzes erhitzt. Dann verdünnt man mit 20—30 ccm Wasser, lässt 1—1,5 g Zink in das schräg gehaltene Rohr gleiten, setzt ein leichtes, vor der Lampe geblasenes Trichterchen mit kurzem, weitem Rohr auf und stellt die Röhren in ein etwa 70° heisses Wasserbad. Die Bleiabscheidung geht sehr schnell vor sich, gelegentlich heben die eingeschlossenen Wasserstoffbläschen den Bleischwamm nebst dem Zink in die Höhe. Man sucht durch Stossen mit einem langen, dünnen Glasstabe das Blei von dem Zinkreste zu trennen, drückt das Blei gegen die Glaswandung und bringt es dadurch zum Untersinken. Wenn die H-Entwickelung fast aufgehört hat prüft man die Lösung dadurch auf Blei, dass man ein ca. 6 qmm grosses Stückchen Magnesiumband einwirft. Wenn sich dasselbe ohne Hinterlassung eines Bleibällchens auflöst ist die Ausfällung beendet, andernfalls setzt man einige dcg Zink und noch etwas Salzsäure zu, erhitzt weiter und prüft nochmals mit Magnesium. Man erwärmt dann bis zum Aufhören der H-Entwickelung, giesst die saure Zinklösung in ein Becherglas ab, dekantirt sofort 3 mal mit je 30 ccm ausgekochtem, heissem Wasser, übergiesst den Schwamm nochmals mit heissem Wasser, lässt das abgewogene Stück Wood-Metall hineingleiten, stellt das Glasrohr einige Minuten in kochendes Wasser und schwenkt um, wobei dann eine noch unter 100° C. schmelzende Legirung von Wood-Metall + Blei entsteht. Durch Eintauchen in kaltes Wasser bringt man die Legirung zum Erstarren, schüttet aus, trocknet das Metall und wägt es. Seine Gewichtszunahme ist das Blei aus der Probe. Da die Körnchen manchmal etwas Wasser einschliessen, empfiehlt R., sie auf einer Porzellanplatte mit Vertiefungen kurze Zeit im Luftbade auf ca. 100° zu erhitzen und sie dann erst zu wägen.

Diese rasch verlaufende Probe eignet sich besonders für reine Bleiglanze (oder blendehaltige Bleiglanze) mit kalkiger Gangart, die sich vollkommen in Salzsäure lösen. Bei der Auflösung zurückbleibende, feste Körper (Gangart, Schwefelkies etc.) gerathen hinterher in den Bleischwamm und zum Theil auch in die Legirung. Man kann die Lösung von diesen festen Körpern durch Filtriren (kleines Asbestfilter) trennen, bekommt dann aber wegen der Schwerlöslichkeit des $PbCl_2$ mehr Flüssigkeit als erwünscht. Ist Kupferkies zugegen, dann behandelt man das Erz besser mit HNO_3 und H_2SO_4 und reducirt das mit verdünnter Salzsäure übergossene Bleisulfat. Ein Antimongehalt kann dadurch entfernt werden, dass man die Bleilösung zur Trockne dampft und den Rückstand zur Verflüchtigung des $SbCl_3$ auf 250° C. erhitzt.

c) Elektrolytische Abscheidung des Bleis als Superoxyd[1]).

Der um die Einführung der Elektrolyse in die Laboratorien verdiente C. Luckow fand schon 1865, dass Blei sich aus Lösungen mit viel freier Salpetersäure quantitativ als wasserhaltiges PbO_2 abscheiden lässt. Diese jetzt sehr verbreitete[2]) Methode gestattet eine Trennung des Bleis von Cu, Au, Hg, Sb, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, Al; Silber und Wismuth gehen zum Theil als Superoxyde in das PbO_2. (Ueber Apparate zur Elektrolyse siehe „Kupfer“ S. 191.)

Ausführungsbedingungen: Die betr. Lösung muss frei sein von Chlorverbindungen und darf nur wenig H_2SO_4 enthalten, weil diese sonst zum Theil in das PbO_2 eingeht. Nach Classen's Vorschlag benutzt man zweckmässig durch das Sandstrahlgebläse innen „mattirte“ Platinschalen, auf deren Wandung sich bis zu 4 g PbO_2 festhaftend niederschlagen lassen; in glatten Schalen blättert der Niederschlag leicht los.

Für die (langsame) Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur und geringer Stromdichte (0,05 Ampère für 100 qcm) muss die Flüssigkeit ca. 10 Vol.-Proc. HNO_3 (von 1,38 spec. Gew.) enthalten, weil sonst Abscheidung von metallischem Blei an der Kathode (Platinscheibe) stattfindet; für $ND_{100} = 0{,}5$ Ampère erhöht sich der HNO_3-Gehalt sogar auf 20 Vol.-Proc.

---

[1]) Siehe: Classen, Analyse d. Elektrolyse, IV. Aufl., S. 178 u. f. — B. Neumann, Die Elektrolyse als Hülfsmittel in der analytischen Chemie. Halle a. S., W. Knapp, 1896.

[2]) H. Nissenson und C. Rüst (Fresenius, Ztschr. 1893, S. 431) haben schon 1893 im Laboratorium der „Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen“ täglich 32 elektrolytische Bleibestimmungen mit Benutzung von 8 Classenschen Schalen ausgeführt. Stromquelle: Akkumulatoren.

Die in der Praxis bevorzugte schnelle Ausfällung kann bei gewöhnlicher Temperatur mit Stromstärken von 1—2 Ampère und 2,3—2,7 Volt Spannung in der Lösung mit 20 Vol.-Proc. HNO_3 (1.38 spec. Gew.) bewirkt werden; bei erhöhter Temperatur, nicht über 60—70° C., genügt ein Salpetersäuregehalt von 10 Vol.-Proc. Wenn nach Zusatz von 20 ccm Wasser die neu benetzte Elektrodenfläche nicht mehr durch Abscheidung von PbO_2 in $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde geschwärzt wird, ist die Fällung beendet. Man unterbricht dann den Strom, entleert den Inhalt der Schale, spült sie dreimal mit kochendem Wasser und einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet sie eine halbe Stunde im Luftbade bei 200° und wägt sie nach $^1/_2$ Stunde. Das Bleisuperoxyd wird dann durch heisse, stark verdünnte HNO_3 unter Zusatz kleiner Mengen von Oxalsäure schnell gelöst.

Beispiele. Bleibestimmung im Bleiglanz nach Medicus[1]): 0.5 g fein gepulverte Substanz wird mit koncentrirter Salzsäure zersetzt, die Lösung mit Kalilauge (1 : 3) im Ueberschuss versetzt, wenn Antimon zugegen, 1—2 g Weinsäure zugesetzt, einige Minuten auf 100° erhitzt, in die abgekühlte alkalische Bleilösung nach dem Verdünnen mit Wasser CO_2 zur Ausfällung des Bleis (etwa $1^1/_2$ Std.) eingeleitet, das Bleikarbonat bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit heissem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure (1 : 7) gelöst und die Lösung entweder bei gewöhnlicher Temperatur (12 Stunden) oder bei 60—70° C. (2 Stunden) mit einem Strome von 0,1 Ampère elektrolysirt. Die Prüfung auf etwaigen Bleigehalt der Lösung, das Auswaschen u. s. w. vollzieht sich wie oben.

H. Nissenson und B. Neumann[2]) lösen 0,5 g (Cu- und Sb-haltigen) Bleiglanz in 30 ccm HNO_3 (von 1,4 spec. Gew.), kochen auf, verdünnen mit Wasser, filtriren in eine Classen'sche Schale und elektrolysiren heiss mit einem Strome von 2,5 Volt Spannung und 1 Ampère Dichte für 100 qcm benetzte Fläche. Dauer 1 Stunde. (Hierbei dürften doch wohl mehr als „Spuren" von Blei in Lösung bleiben; zweifellos ist diese „schnelle Bestimmung" trotzdem viel genauer als die trockene Probe.)

Anmerkungen. Die Erwärmung der Schale (auf 50—60°) geschieht nach A. Kreichgauer am besten mit einem Mikrobrenner, die Wärmevertheilung durch ein unter der Schale angebrachtes Stück Asbestpapier. Es schadet nicht, wenn sich PbO_2 beim Auswaschen der Schale loslöst; man giesst dann vorsichtig ab. Das Trocknen muss bei 200° C. ausgeführt werden, weil sonst ein geringer Wassergehalt im PbO_2 bleibt. Richtig ausgeführt, giebt die Methode sehr genaue Resultate.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1892, S. 2490.

[2]) Chemiker-Zeitung 1895, S. 1143.

2. Maassanalytische Methoden.

a) Molybdatmethode von Alexander[1]).

Diese Methode beruht auf der Fällung des Bleis aus heisser Acetatlösung durch Ammoniummolybdat, wobei in Essigsäure unlösliches Bleimolybdat entsteht, und Erkennung eines Ueberschusses von Ammoniummolybdat an der durch eine „Tüpfelprobe" mit frisch bereiteter Tanninlösung auftretenden Gelbfärbung. Die Ammoniummolybdatlösung wird durch Auflösen von 9 g des käuflichen Salzes in Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Auffüllen zu 1 Liter hergestellt. Zur Titerstellung werden 300 mg Bleisulfat in einer hinreichenden Menge von etwas verdünnter Ammoniumacetatlösung durch Erwärmen gelöst, mit Essigsäure angesäuert, zu 250 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und aus der Bürette so lange Ammoniummolybdatlösung zugelassen, bis alles Blei als schweres, weisses Molybdat ausgefällt ist. Von der Tanninlösung (1 Th. in 300 Th. Wasser) hat man in die Vertiefungen einer Porzellanplatte Tropfen gebracht und setzt zu diesen von Zeit zu Zeit Tropfen aus der im Becherglase titrirten Lösung, bis Gelbfärbung eintritt. (300 mg $PbSO_4$ enthalten 205 mg Pb.)

Ausführung: In Brokenhill wird 1 g Erz im Erlenmeyer-Kolben mit 15 ccm starker HNO_3 zersetzt, 10 ccm H_2SO_4 zugesetzt und eingekocht, bis reichlich H_2SO_4-Dämpfe entweichen. Nach dem Erkalten wird mit Wasser erwärmt, abgekühlt, durch Dekantiren mit schwach schwefelsaurem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, das Filter in den Kolben gebracht, 25 ccm koncentrirter Ammoniumacetatlösung zugesetzt, erhitzt, mit 100 ccm heissem Wasser verdünnt und bis zur vollständigen Auflösung des Bleisulfats gekocht. Darauf wird die Lösung mit kochendem Wasser zu etwa 250 ccm verdünnt und wie oben (bei der Titerstellung) titrirt. Von Erzen über 30% wird 0,5 g eingewogen. Die erforderliche Zeit ist eine Stunde.

Kroupa[2]) und W. Witter[3]) haben dies Verfahren geprüft und sehr zufriedenstellende Resultate erhalten.

b) A. C. Beebe's Ferrocyankaliummethode[4]).

Eine von Alkalisalzen freie, essigsaure Bleiacetatlösung wird mit 1%-iger Ferrocyankaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur titrirt, bis ein herausgenommener Tropfen mit koncentrirter, schwach essig-

[1]) Engin. a. Mining Journ. Vol. 55, No. 13. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1893, S. 201.

[2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, No. 17.

[3]) Freundliche Privatmittheilung.

[4]) Chemical News 73, S. 18. — Fresenius, Ztschr. 1897, S. 58.

saurer Uranacetatlösung auf der Porzellanplatte Braunfärbung giebt. Man stellt die Ferrocyankaliumlösung auf eine Bleiacetatlösung von bekanntem (gewichtsanalytisch bestimmtem) Bleigehalte.

Ausführung. Das wie oben (S. 251 u. f.) aus dem Erz gewonnene unreine Bleisulfat wird zunächst nach dem Verfahren von A. H. Low (S. 253) zur Beseitigung von Bi und Sb mit schwach schwefelsaurer Seignettesalzlösung ausgekocht, ausgewaschen, durch Digeriren mit Ammoniumkarbonatlösung in Bleikarbonat umgewandelt, dies mit heissem Wasser gut ausgewaschen, in heisser, verdünnter Essigsäure unter Vermeidung des Verspritzens im Becherglase gelöst und die abgekühlte Lösung mit Ferrocyankaliumlösung titrirt.

Nach Low stört ein höherer Kalkgehalt (bis zu 30% CaO) nicht erheblich, wenn man alles $CaSO_4$ in $CaCO_3$ überführt; anderenfalls fällt nach dem Lösen der Karbonate in Essigsäure Blei als Sulfat aus.

c) Die Chromat-Methode.

C. und J. J. Beringer[1]) haben das Verfahren von Diehl derart abgeändert, dass sie die fast zum Sieden erhitzte, verdünnte Lösung von Bleisulfat in einer Auflösung von Natriumacetat mit einem möglichst geringen Ueberschusse von neutralem Kaliumchromat fällen (Tüpfelprobe mit neutraler Silbernitratlösung), nach dem Abkühlen zu 200 ccm verdünnen und in 50 ccm des Filtrats vom Bleichromat den Ueberschuss von Kaliumchromat (nach Zusatz von Essigsäure) durch Vergleichung mit angesäuerten Kaliumchromatlösungen von bekanntem Gehalt kolorimetrisch ermitteln (siehe Heine's kolorimetrische Kupferprobe).

Analyse von Handelsblei (Weichblei oder raffinirtem Blei)

nach Fresenius[2]) mit Abänderungen von Dr. Fernandez-Krug und Dr. Hampe[3]).

(Raffinirtes Blei enthält 99,92—99,99% Blei und minimale Mengen von Ag, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Fe, Ni, Co, Zn, Mn.)

Metallisch blanke Aushiebe (von möglichst vielen Barren einer Lieferung) oder blank geschabte Stücke werden kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt, mit heissem Wasser abgespült und schnell getrocknet.

[1]) Text-Book of Assaying by C. and J. J. Beringer, London. Charles Griffin & Co. 1889, S. 174 u. f.

[2]) Fresenius, Quant. Analyse. VI. Aufl. Bd. 2, S. 476 u. f.

[3]) Freundliche Privatmittheilungen der Herren Dr. Fernandez-Krug und Dr. Hampe, Handelschemiker und geprüfte Nahrungsmittelchemiker zu Berlin.

Man wägt 200 g genau ab und löst unter mässigem Erwärmen in 500 ccm HNO_3 vom spec. Gew. 1,2 und Zusatz von 500 ccm Wasser in einem etwa 1,5 l fassenden, bedeckten Becherglase auf und lässt die Lösung 12 Stunden stehen.

Reinere Weichbleisorten geben eine vollkommen klar bleibende Lösung; ein beim Auflösen oder nach dem Stehen der Lösung gebildeter Niederschlag von Bleiantimonat etc. wird abfiltrirt. Seine Weiterbehandlung siehe unten.

Nach Fernandez-Krug und Hampe wird die klare bezw. geklärte Lösung im Becherglase mit 62—63 ccm reiner H_2SO_4 versetzt und gut umgerührt. Nach dem Erkalten hebert man die klare Lösung in ein grosses Becherglas ab, giesst etwa 200 ccm mit HNO_3 angesäuertes Wasser zu dem Bleisulfat, rührt mit einem dicken Glasstabe gut um, lässt absetzen, dekantirt, wiederholt dies noch 2—3 mal mit je 200 ccm angesäuertem Wasser und entzieht so dem Niederschlage die letzten Spuren der Lösung der fremden Metalle.

Die mit den Waschwässern vereinigte, abgeheberte Lösung ($1^1/_2$—2 l) wird nicht eingedampft (Fresenius'-Verfahren), sondern im Becherglase mit Ammoniak übersättigt, mit 25—50 ccm Schwefelammonium versetzt und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag, der ausser den S-Verbindungen der fremden Metalle erhebliche Mengen von PbS enthält, wird abfiltrirt, in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt und getrocknet. Inzwischen hat man den Rückstand von der Auflösung der 200 g Blei (siehe oben) auf dem Filter in Salzsäure gelöst, der Lösung etwas Weinsäure und Wasser zugesetzt, H_2S eingeleitet, abfiltrirt und spritzt jetzt den Sb- und Pb-haltigen Niederschlag ebenfalls in den Porzellantiegel, trocknet wieder und schmilzt mit dem 6 fachen Gewichte der bekannten Mischung gleicher Theile Soda und Schwefel.

Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage wird mit der Lösung der Schmelze in heissem Wasser vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, wodurch die Sulfide von As und Sb mit viel S ausgefällt werden, und 3—4 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit stark verdünntem und mit wenig Essigsäure angesäuertem H_2S-Wasser ausgewaschen, getrocknet, der freie Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, die S-Verbindungen in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, vom ungelösten Schwefel abfiltrirt (ganz kleines Filter! Auswaschen mit der Pipette), das Filtrat mit 0,5 g Weinsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisirt und die etwa 20 ccm betragende Flüssigkeit schliesslich mit 10 ccm starkem Ammoniak (0,91 spec. Gew.) und 1—2 ccm Magnesia-Mischung (nicht mit Alkohol) versetzt. Nach 24 Stunden filtrirt man das Magnesium-Ammonium-Arsenat durch

ein kleines Filter ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Vol. von 0,91 spec. Gew. + 2 Vol. Wasser) aus, setzt Schwefelammonium hinzu, erwärmt, fällt das Antimonsulfid durch Uebersättigen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure aus, bringt es auf ein kleines Filter, löst es in erwärmtem Schwefelammonium, dampft die Lösung in einem tarirten Porzellantiegel ab, oxydirt den Rückstand mit starker HNO_3 (Uhrglas auflegen!), dampft ab, verjagt die H_2SO_4 über dem Finkener-Thurme (S. 235), glüht den Rückstand stark und wägt ihn als SbO_2.

$$SbO_2 \times 0{,}79221 = Sb.$$

Der vorher erhaltene Niederschlag von Mg-NH_4-Arsenat wird in Pyroarsenat übergeführt (siehe „Arsen-Bestimmung im Handelskupfer") und als solches gewogen.

$$Mg_2As_2O_7 \times 0{,}48387 = As.$$

In dem Rückstande vom Schmelzen des $(NH_4)_2S$-Niederschlages mit Soda und Schwefel und Auslaugen mit Wasser sind enthalten: Pb, Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni, Co und Mn als Schwefelmetalle. Man oxydirt ihn durch Erhitzen mit schwacher Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 von 1.2 spec. Gew. 2 Vol. H_2O), indem man das Filterchen in einer Porzellanschale ausbreitet, mit der Säure übergiesst und ein Uhrglas auflegt. Dann filtrirt man, wäscht aus, setzt zur Abscheidung des Bleies etwas H_2SO_4 zu der Lösung, dampft ab, nimmt mit wenig Wasser auf und filtrirt das Bleisulfat ab. (Es muss ein erheblicher Ueberschuss von H_2SO_4 genommen werden, weil sonst leicht etwas Wismuth beim Bleisulfat bleibt; nach neueren Analysen (siehe unten) kommen Weichblei-Sorten mit beträchtlichem Wismuth-Gehalte im Handel vor.)

Das Filtrat vom $PbSO_4$ wird mit gesättigtem H_2S-Wasser versetzt, eventuell auch H_2S eingeleitet und einige Zeit mässig erwärmt; Cu, Bi, Ag, Cd fallen aus, werden auf einem kleinen Filter gesammelt, das Fe, Zn, Ni etc. enthaltende Filtrat hiervon vorläufig bei Seite gestellt.

Man oxydirt den Niederschlag wie vorhin mit verdünnter Salpetersäure, treibt die HNO_3 durch Eindampfen mit einigen Tropfen H_2SO_4 aus, nimmt mit wenig Wasser auf, neutralisirt annähernd mit reinem Natron (aus Natrium hergestellt), setzt dann kohlensaures Natron und etwas reines Cyankalium hinzu und erwärmt mässig. Entsteht hierbei ein Niederschlag (Wismuth), so filtrirt man denselben ab, wäscht aus, löst ihn in wenig HNO_3, fällt mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, filtrirt, löst in HNO_3, dampft die (jetzt schwefelsäurefreie) Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ein, erhitzt den Rückstand zum schwachen Glühen und wägt ihn als Bi_2O_3. (Siehe „Wismuthbestimmungen im Handelskupfer".)

$$Bi_2O_3 \times 0{,}89655 = Bi.$$

Das cyankaliumhaltige Filtrat vom Wismuthniederschlage wird mit noch etwas KCy versetzt und dann mit einigen Tropfeu K_2S-Lösung. Hierbei kann ein Niederschlag von Ag_2S und CdS entstehen, den man abfiltrirt und in verdünnter heisser HNO_3 löst; zur Ausfällung des Silbers werden einige Tropfen Salzsäure zur Lösung gesetzt, das Chlorsilber abfiltrirt, das Filtrat fast zur Trockne verdampft, etwa vorhandenes Kadmium durch Kochen mit Na_2CO_3-Lösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, in einigen Tropfen HNO_3 gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft und der Rückstand durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Glühen in CdO übergeführt.

$$CdO \times 0{,}87500 = Cd.$$

(Kadmium findet sich nur selten in Spuren im Handelsblei).

Das Filtrat vom Ag_2S und CdS dampft man unter Zusatz von etwas H_2SO_4, HNO_3 und einiger Tropfen Salzsäure fast zur Trockne, fällt das Kupfer aus der (wenn nöthig filtrirten) Lösung durch H_2S und bestimmt es als Sulfür (siehe „Kupfer").

$$Cu_2S \times 0{,}79849 = Cu.$$

Die Zn, Fe, Ni u. s. w. enthaltende Lösung (siehe oben) wird in einem Stehkolben schwach ammoniakalisch gemacht, mit $(NH_4)_2S$ versetzt, der bis in den Hals gefüllte Kolben verkorkt und 24 Stunden oder länger stehen gelassen. Man filtrirt erst nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages, säuert das vielleicht etwas Nickel gelöst enthaltende Filtrat mit Essigsäure an, setzt Ammoniumacetat hinzu, erwärmt es einige Stunden und filtrirt S und NiS ab.

Den mit $(NH_4)_2S$ erhaltenen Niederschlag behandelt man gleich nach dem Abfiltriren auf dem Filter mit einer Mischung von 6 Th. gesättigtem H_2S-Wasser und 1 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., indem man die durchgelaufene Flüssigkeit mittels einer Pipette wiederholt auf das Filter bringt. ZnS und FeS gehen so in Lösung, während NiS und CoS auf dem Filter bleiben. Nach dem Trocknen wird dieses Filterchen zusammen mit demjenigen, auf welchem der NiS-haltige Schwefel (siehe oben) gesammelt worden war, in einem Porzellantiegel eingeäschert, der Rückstand mit einigen Tropfen Königswasser erwärmt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, mit wenig Ammoniak und Ammoniumkarbonat-Lösung versetzt, filtrirt, mit Kalilauge in einer Platinschale bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks gekocht, der minimale Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als NiO gewogen.

$$NiO \times 0{,}78667 = Ni.$$

Nach dem Wägen prüft man qualitativ (in der Boraxperle vor dem Löthrohre) auf einen etwaigen Kobaltgehalt.

Die beim Behandeln des $(NH_4)_2S$-Niederschlages mit H_2S-haltiger verdünnter Salzsäure erhaltene Lösung von Zn, Fe, Mn dampft man ein, oxydirt durch einen Tropfen HNO_3, fällt mit Ammoniak, filtrirt ab, löst die Spur Eisenhydroxyd nochmals in Salzsäure, fällt wieder mit Ammoniak, wäscht aus, trocknet, verascht das Filter und wägt das erhaltene Eisenoxyd.

$$Fe_2O_3 \times 0{,}7000 = Fe.$$

(Zur Kontrole kann man es in wenig Salzsäure durch Erwärmen lösen, die verdünnte Lösung mit KJ auf 70° erwärmen, abkühlen und das freie Jod mit einer Lösung von $Na_2S_2O_3$ bei Gegenwart von Stärkelösung titriren.)

Das ammoniakalische Filtrat vom Eisenhydroxyd wird mit $(NH_4)_2S$ versetzt und mindestens 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Etwa abgeschiedene Flocken werden abfiltrirt, ausgewaschen und sogleich auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure behandelt, um etwa dem ZnS beigemischtes MnS in Lösung zu bringen. Man löst die Spur ZnS auf dem Filterchen in wenig Salzsäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne, setzt etwas in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, (das sich ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen lassen muss!) dampft zur Trockne, erhitzt allmählich zum starken Glühen und wägt den aus Zinkoxyd bestehenden Rückstand. (Methode von Volhard.)

$$ZnO \times 0{,}80262 = Zn.$$

Die essigsaure Lösung dampft man ein, fällt etwa vorhandenes Mangan durch Kalilauge, filtrirt, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es, glüht den Rückstand stark bei gutem Luftzutritt und wägt ihn als Mn_3O_4.

$$Mn_3O_4 \times 0{,}7205 = Mn.$$

Der Silbergehalt[1]) im raffinirten Blei wird fast immer durch

[1]) Auf nassem Wege lässt sich der Silbergehalt im Weichblei nach Bannow und Krämer (die zuerst die Schädlichkeit des Ag-Gehaltes im Blei für die Bleiweissfabrikation erkannten, bestehend in einer röthlichen Färbung durch Ag_2O) genau bestimmen, indem man mindestens 200 g mit einer zur Auflösung nicht ganz hinreichenden Menge Salpetersäure (400 ccm HNO_3 von 1,2 spec. Gew. für 200 g Blei) längere Zeit digerirt, die entstandene Lösung abgiesst, den Rückstand in verdünnter Salpetersäure löst und das Silber durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Chlorblei ausfällt. Wenn sich der Rückstand nicht vollkommen in HNO_3 löste (Bleiantimonat etc.), wird das Ungelöste abfiltrirt, getrocknet, mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand (PbS und wenig Ag_2S) in HNO_3 gelöst, die Lösung der silberhaltigen zugesetzt und dann erst das Silber durch $PbCl_2$ gefällt.

Kupellation bestimmt (siehe „Silber"); der Bleigehalt ergiebt sich aus der Differenz an 100 %.

Anmerkungen. Die Weichblei-Analyse gehört wegen der meist nur in minimalster Menge vorhandenen Verunreinigungen zu den schwierigsten analytischen Arbeiten und setzt sehr viel praktische Erfahrung voraus. Man benutze nur besonders auf Verunreinigungen geprüfte Säuren und sonstige Reagentien, sowie eisenfreie Filter (selbst hergestellt oder von Schleicher & Schüll in Düren, bez. Max Dreverhoff, Dresden bezogen). Trotz aller Sorgfalt geräth bei der langwierigen Analyse Staub in die Lösungen, wodurch die Eisenbestimmung stets zu hoch ausfällt.

Für die Bleiweiss-Fabrikation, für Akkumulatoren etc. sind nur ganz hervorragend reine Weichbleisorten geeignet.

Nachstehend die Resultate einiger von Fernandéz-Krug und Hampe neuerdings ausgeführter ***Analysen von Weichblei*** (für elektrotechnische Zwecke).

							Schwedisches Blei (Sala)
Sb	0,0160	0,0042	0,0028	0,0003	0,0290	0,0613!	0,0040
As	Spur	—	—	—	Spur	Spur	Spur
Ag	0,0014	0,0014	0,0004	0,0010	0,0005	0,0017	Spur
Cu	0,0005	0,0006	0,0002	0,0003	0,0006	0,0004	0,0018
Bi	0,0026	0,0123	0,0001	0,0002	0,0032	0,0060	0,0350!
Cd	Spur	—	—	—	0,0005	0,0006	Spur
Zn	0,0006	—	0,0003	0,0004	Spur	Spur	0,0002
Fe	0,0005	0,0008	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0015
Ni	0,0002	0,0003	0,0005	0,0003	0,0007	0,0012	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—
Pb	99,9782	99,9804	99,9955	99,9973	99,9652	99,9285	99,9575

Analyse von Hartblei (Antimonblei) nach H. Nissenson und B. Neumann[1]).

Hartblei wird jetzt gewöhnlich mit höherem Antimongehalte (bis zu 28 %) auf den Hüttenwerken dargestellt; zur Bestimmung des Antimons und der Verunreinigungen (Cu, As, manchmal Sn) genügt eine Einwage von 1—2,5 g. — Nissenson und Neumann lösen 2,5 g Substanz in einem $^1/_4$ Literkolben durch Erwärmen mit einer Mischung von 4 ccm

[1]) Chemiker-Zeitung 1895, S. 1142.

Siehe auch Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse und B. Neumann, Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie.

HNO_3 (spec. Gew. 1,4), 15 ccm Wasser und 10 g Weinsäure auf, kühlen die Lösung ab, setzen 4 ccm koncentrirter H_2SO_4 hinzu, verdünnen mit Wasser, kühlen ab und füllen bis zur Marke auf. Das Blei fällt hierbei vollständig als Sulfat aus, die Lösung wird durch ein trockenes Filter abfiltrirt, 50 ccm des Filtrats (0,5 g Substanz entsprechend), mit Aetznatron stark alkalisch gemacht, 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem Schwefelnatrium (Na_2S) zugesetzt, aufgekocht, filtrirt, der Rückstand ausgewaschen und die etwa 80° C. heisse Lösung (die durch einen Mikrobrenner auf dieser Temperatur in der Schale erhalten wird) mit einem Strome von 2 Ampère und 2—3 Volt Spannung 1 Stunde hindurch elektrolysirt. In der Lösung enthaltenes Arsen kann (nach W. Witter) bis zu 0,2 % in das Antimon gehen; Zinn wird nicht ausgefällt.

Man wäscht ohne Stromunterbrechung mit Wasser aus, nimmt den Apparat auseinander, spült die Schale noch einige Mal mit heissem Wasser und 1 mal mit absolutem Alkohol aus, trocknet sie im Luftbade bei 90° oder auf dem kochenden Wasserbade und wägt nach ½ Stunde. Das besonders an der Wandung der mattirten Schale festhaftende Antimon wird darauf durch eine Mischung von verdünnter HNO_3 und Weinsäure gelöst.

Zur Bestimmung des Kupfers löst man den bei der Schwefelnatriumbehandlung entstandenen Niederschlag (Cu S) in Salpetersäure, filtrirt die Lösung und fällt das Kupfer elektrolytisch, oder bestimmt es kolorimetrisch, wenn wenig Kupfer vorhanden ist.

Wenn das Hartblei Zinn enthält, wird die vom Antimon befreite Lösung mit den Waschwässern zu etwa 150 ccm eingedampft, 25 g Ammoniumsulfat zugesetzt, 15 Minuten gekocht und darauf bei einer Temperatur von 50—60° C. mit einem Strome von 1—2 Ampère bei 3 bis 4 Volt Spannung 1 Stunde in der Schale elektrolysirt. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, entfernt den oberhalb des Zinns in der Schale etwa abgeschiedenen Schwefel mechanisch, spült aus, trocknet und wägt.

Da es sich meist nur um sehr wenig Zinn handelt, kann man auch dasselbe (als SnS_2) aus der vom Antimon befreiten Lösung durch Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 ausfällen, auf einem Filter sammeln, trocknen und durch sehr vorsichtiges Rösten, zuletzt durch starkes Glühen mit Ammoniumkarbonatzusatz im Porzellantiegel in SnO_2 überführen und dieses wägen.

Enthält das Hartblei Zinn und Arsen, so trennt man diese am besten nach dem Verfahren von F. W. Clarke[1]). W. Witter[2]) führt dasselbe in folgender Weise aus: 50 ccm der vom $PbSO_4$ abfil-

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl. Bd. 1, S. 637.

[2]) Freundliche Privatmittheilung.

trirten Lösung (siehe oben), 0,5 g Einwage entsprechend, werden ammoniakalisch gemacht, mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, 30 g Oxalsäure zugesetzt und in die zum Sieden erhitzte Lösung 20 Minuten hindurch H_2S eingeleitet. Sb und As fallen aus, die kleine Menge Sn bleibt in Lösung. Man filtrirt die heisse Lösung ab, macht sie schwach ammoniakalisch, setzt so viel $(NH_4)_2S$ hinzu, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst, übersättigt mit Essigsäure, lässt den Niederschlag (SnS_2 und Schwefel) sich absetzen, filtrirt ihn ab und führt ihn wie oben in SnO_2 über.

Aus dem Sb-As-Niederschlage wird das As mit Ammoniumkarbonatlösung extrahirt, durch Ansäuern mit Salzsäure wieder aus der Lösung gefällt und schliesslich als $Mg_2As_2O_7$ gewogen (siehe „Arsen“). Das Schwefelantimon löst man nunmehr in 50 ccm der kaltgesättigten Na_2S-Lösung unter Zusatz von 1 g NaHO auf, erhitzt die Lösung in der Platinschale und fällt das Antimon elektrolytisch. (Die Trennung von As und Sb durch Ausfällung des ersteren aus der stark salzsauren Lösung durch H_2S dürfte genauer sein.)

Ein Silbergehalt im Hartblei wird stets auf trockenem Wege (siehe „Silber“) durch Ansieden und Abtreiben bestimmt.

Als Betriebsprobe wird auf Hüttenwerken vielfach nur die genaue Bestimmung des Bleigehaltes im Hartblei ausgeführt. 1 g Substanz wird in einer bedeckten Porzellanschale in 15 ccm einer Mischung von 125 ccm HNO_3 v. spec. Gew. 1,4, 500 ccm Wasser und 100 g Weinsäure durch Erwärmen gelöst, 10 ccm 50 %-iger H_2SO_4 zugesetzt, abgedampft, mit 30 ccm Wasser aufgenommen, abgekühlt, das Bleisulfat abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet u. s. w. und schliesslich als reines $PbSO_4$ gewogen. Der Gehalt an Antimon (As, Cu) ergiebt sich dann aus der Differenz.

Ueber Hartbleianalyse ohne Zuhilfenahme der Elektrolyse siehe Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2 S. 483.

Werkbleianalyse.

Das direkt aus den Erzen gewonnene Werkblei enthält 96—99 % Blei und wird entweder auf den Bleihütten selbst raffinirt, entsilbert und zu Weichblei verarbeitet, oder besonderen Raffinirhütten zugeführt. (So werden z. B. zu Hoboken bei Antwerpen besonders spanische Werkbleie entsilbert u. s. w.) — Da der Gehalt an Verunreinigungen sehr viel höher als im Weichblei ist genügt eine viel geringere Einwage für die Analyse, die genau wie eine Weichbleianalyse (siehe diese) ausgeführt werden kann.

Wegen des höheren Antimongehaltes löst man es zweckmässig in Salpetersäure und Weinsäure auf.

H. Nissenson und B. Neumann[1]) lösen, je nach dem Grade der Reinheit des Werkbleis, 10—50 g Substanz; für 10 g genügen 16 ccm HNO_3 (1,4 spec. Gew.), 60 ccm Wasser und 5—10 g Weinsäure. Die angegebene Menge Weinsäure genügt, um alles Antimon aus 50 g in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung wird das Blei durch einen Zusatz von 3 ccm H_2SO_4 pro 10 g Substanz ausgefüllt und die bleifreie Lösung abfiltrirt. (Wird die Fällung in einem Messkolben bewirkt, nach der Abkühlung zur Marke aufgefüllt und nur ein bestimmter Theil der durch ein trockenes Filter abfiltrirten Lösung zur Analyse verwendet, so muss das Volumen des Bleisulfats mit 2,15 ccm pro 10 g Blei in Rechnung gezogen werden, wie dies bei der Weichbleianalyse nach Fresenius[2]) geschieht.) Das Filtrat vom $PbSO_4$ wird eingedampft und wie bei der Hartbleianalyse (nach Nissenson und Neumann) mit Aetznatron- und Schwefelnatriumlösung behandelt. Arsen, Antimon und Zinn gehen in Lösung und werden, wie dort angegeben, getrennt und bestimmt. Der Rückstand enthält Cu, Ag, Bi, Cd, Zn, Fe, Co und Ni und wird wie der bei der Weichbleianalyse erhaltene weiter behandelt. Silber wird in einer besonderen Probe durch Kupellation bestimmt. Siehe „Silber".

Für die Bestimmung von Antimon und Kupfer allein empfehlen Nissenson und Neumann folgenden Weg: Antimon wird durch Elektrolyse (wie bei Hartblei) bestimmt, der Rückstand vom Schwefelnatriumauszuge wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und der Kupfergehalt in einem Theile der ammoniakalischen Lösung kolorimetrisch ermittelt. Siehe „Kupfer".

Den Schwefelgehalt im Werkblei bestimmt man durch Erhitzen einer grösseren Einwage im Chlorstrome, Auffangen des Chlorschwefels in einer Vorlage und Fällung der aus demselben gebildeten H_2SO_4 durch Chlorbaryumlösung.

Bleistein und Kupferbleistein.

In diesen Gemischen der S-Verbindungen von Fe, Pb, Cu, Zn etc. bestimmt man einen Silbergehalt stets auf trockenem Wege (siehe „Silber"). Blei und Kupfer kann man nach der S. 182 beschriebenen Methode für bleihaltigen Kupferkies bestimmen, indem man das Bleisulfat in Ammoniumacetat löst, die Lösung durch H_2SO_4 fällt oder die

[1]) Chemiker-Zeitung, 1895. S. 1142.

[2]) Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 476 u. f.

Acetatlösung mit Kaliumchromat titrirt, oder das Sulfat in Karbonat überführt und dessen salpetersaure Lösung elektrolysirt etc. etc. (siehe nasse Bleiproben für Erze). Das Kupfer kann man nach der „schwedischen Probe", der „Rhodanürprobe", elektrolytisch oder maassanalytisch bestimmen (siehe Kupferproben für Erze).

Nissenson und Neumann (loc. cit.) lösen 1 g Stein in 30 ccm HNO_3 (1,4 spec. Gew.); die Lösung wird aufgekocht, verdünnt, filtrirt und das Blei elektrolytisch als PbO_2 in der mattirten Platinschale gefällt. An der Kathode (Platinscheibe) abgeschiedenes Kupfer löst sich schnell wieder in der vom Blei befreiten, stark salpetersauren Lösung auf, die man mit überschüssiger H_2SO_4 abdampft. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt das Kupfer aus der kochenden Lösung durch $Na_2S_2O_3$ und bestimmt es schliesslich als Kupferoxyd.

Bleispeisen behandelt man wie antimonreiche Bleierze (S. 253), oder wie Kupferspeisen nach dem Verfahren von Hampe (S. 213), oder zerlegt sie durch Erhitzen im Chlorstrome nach der Methode von H. Rose[1]).

Bleischlacken werden mit verdünnter H_2SO_4 und Fluorkalium zerlegt, der Rückstand (nach dem Austreiben aller HF) mit verdünnter H_2SO_4 digerirt, ausgewaschen, das Bleisulfat daraus mit Ammoniumacetat gelöst und mit H_2SO_4 wieder gefällt.

Bleiglätte untersucht man entweder auf trockenem Wege (Bleiproben für oxydische Erze etc.), oder man schmilzt sie mit Soda und Schwefel, laugt die Schmelze aus, bestimmt in der Lösung Arsen und Antimon und im Rückstande Blei, Wismuth, Kupfer und Eisen nach den unter „Weichbleianalyse" beschriebenen Methoden. Den meist geringen Kupfergehalt kann man auch kolorimetrisch bestimmen (siehe „Heine's kolorimetrische Kupferprobe S. 210). Der Silbergehalt der Glätte wird durch Kupelliren des bei der Bleiprobe daraus erhaltenen Werkbleikönigs ermittelt.

Bleireiche Legirungen (Hartblei siehe S. 264 u. f.).

a) ***Blei-Zinnlegirungen*** (Klempnerloth, Legirung für Spielwaaren etc.). 1 g der möglichst zerkleinerten (ausgewalzten oder geschabten) Legirung wird mit 20 ccm HNO_3 von 1,2 spec. Gew. in der bedeckten Porzellan- oder Platinschale bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt, 100 ccm kochendes Wasser zugesetzt, 5 Minuten gekocht und die Zinnsäure abfiltrirt (siehe „Kupfer"-Bronzeanalyse). Das Filtrat wird

[1]) Rose-Finkener, Bd. 2. S. 479. — Fresenius Quant. Analyse, VI. Aufl. Bd. 2, S. 493.

zur Bestimmung des Bleis mit H_2SO_4 abgedampft u. s. w. Da die SnO_2 gewöhnlich kleine Mengen von Pb enthält, wird sie nach dem Wägen mit Soda und Schwefel geschmolzen, das beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser zurückbleibende Pb S wird in $PbSO_4$ übergeführt, als solches gewogen und die entsprechende Menge Pb O von dem Gewichte der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht.

b) Letternmetall (Pb, Sb, Sn) wird, wenn es nur einige Procente Zinn enthält, wie Hartblei in verdünnter Salpetersäure und Weinsäure gelöst und analysirt (siehe S. 264). Solches mit höherem Zinngehalte wird wie Antifriktionsmetall oder Weissmetall (siehe „Zinn“) untersucht.

c) Schrot. Es enthält ausser Blei 0,2—0,8 % Arsen. — Man löst 1 g der plattgeschlagenen Körner im Erlenmeyer-Kolben in 20 ccm schwacher HNO_3 (1,2 spec. Gew.) durch Erhitzen auf dem Sandbade auf, setzt 10 ccm destillirter H_2SO_4 hinzu, kocht bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen ein, nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf, filtrirt vom $PbSO_4$ ab, kocht das Filtrat zur Reduktion der As_2O_5 nach Zusatz von 20 ccm wässriger schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Geruchs, fällt das Arsen durch Einleiten von H_2S und wägt es schliesslich als Magnesiumpyroarsenat.

Bleikrätzen.

Trockener Weg. Man stampft eine grössere Durchschnittsprobe von mehreren kg Gewicht, stellt das Gewichtsverhältniss des plattgeschlagenen Metalls zum Siebfeinen fest, wägt in diesem Verhältnisse von beiden zusammen 50 g ab und reducirt daraus das Metall durch Schmelzen mit Pottasche und Mehl, Borax und einer Kochsalzdecke im eisernen Tiegel (siehe diese Probe S. 249). In dem gewogenen Metallkönige kann man die Verunreinigungen nach den Methoden für die Werkblei- bezw. Hartbleianalyse (siehe diese) bestimmen.

Nasser Weg. Zusammen 10 g des metallischen und des oxydischen erdigen Theils werden abgewogen, in 75 ccm HNO_3 vom spec. Gew. 1,2 mit Zusatz einiger g Weinsäure gelöst, die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt, abgekühlt, zu 500 ccm verdünnt, 50 ccm (entsprechend 1 g Einwage) entnommen, das Blei durch 5 ccm H_2SO_4 als Sulfat gefällt und als solches gewogen. Im Filtrate können die Verunreinigungen (Sb, Cu, etc.) nach bekannten Methoden bestimmt werden.

Wismuth.

Das Wismuth wird theils direkt aus Erzen, theils aus den Zwischenprodukten von der Verarbeitung wismuthhaltiger Werkbleie (Wismuthglätte, wismuthhaltiger Herd und Test) gewonnen.

Wismuthhaltige Mineralien existiren in grösserer Zahl; praktische Bedeutung haben nur folgende Erze:

Gediegen Wismuth, enthält oft etwas Arsen,

Wismuthglanz, Bi_2S_3, mit 81,2 % Bi,

Kupferwismuthglanz, $CuBiS_2$, mit 62,0 % Bi und 18,9 % Cu,

Wismuthocker, Bi_2O_3, mit 89,6 % Bi, immer etwas H_2O, CO_2 und Fe_2O_3, seltener As_2O_5 enthaltend.

Die Erze, die wismuthhaltigen Hüttenprodukte und die Wismuthlegirungen werden stets auf analytischem Wege untersucht; die trockenen Proben[1]) für Erze etc. sind wegen der höheren Flüchtigkeit des Wismuths noch ungenauer als die entsprechenden Bleiproben und liefern stets ein unreines Metall, da Blei, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen etc. leicht in das Wismuth gehen. Nur die Edelmetalle in den Erzen etc. werden auf trockenem Wege bestimmt (siehe Silber).

Brauchbare elektrolytische und maassanalytische Bestimmungsmethoden für Wismuth sind nicht bekannt.

Untersuchungsmethoden für Erze und Hüttenprodukte.

Für alle Erze geeignet ist die

Methode von Fresenius[2])

die auf das Vorhandensein von Wismuth, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Schwefel und Tellur Rücksicht nimmt.

Wismuthbestimmung. 2—5 g des sehr fein gepulverten und bei 100° getrockneten Erzes werden im schräg auf dem Sandbade liegenden Kolben in HNO_3 vom spec. Gew. 1,3 (30—75 ccm) unter Zusatz von 2—5 g Weinsäure gelöst, die verdünnte Lösung filtrirt, das Filtrat zu 100 resp. 250 ccm verdünnt und ohne Erwärmen bis zur Sättigung H_2S eingeleitet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit H_2S-haltigem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelnatriumlösung ausge-

[1]) Kerl's Probirbuch, II. Aufl., S. 145 u. f.

[2]) Fresenius, Quant. Analyse, Bd. 2, S. 533 u. f.

kocht. Die ungelösten Schwefelmetalle werden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in schwacher HNO_3 durch Erwärmen gelöst und die Lösung (von S und? etwas $PbSO_4$) abfiltrirt. Zu der salpetersauren Lösung (von Bi, Pb, Cu, Ag) setzt man Na_2CO_3, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, dann einige g reines Cyankalium, digerirt einige Zeit (etwa 1 Stunde) in gelinder Wärme und filtrirt den aus alkalihaltigem Wismuth- und Bleikarbonat bestehenden Niederschlag ab; Cu S und Ag_2S gehen hierbei in Lösung.

Zur ***Trennung des Wismuths vom Blei*** löst man nunmehr die Karbonate in heisser verdünnter Salpetersäure, dampft die Lösung in einer Porzellanschale mit einem reichlichen Ueberschusse von H_2SO_4 (etwa 4 ccm für 1 g Einwage) ab, nimmt mit wenig Wasser auf, filtrirt das wismuthfreie Bleisulfat ab, wäscht mit 10%-iger H_2SO_4 aus, verdünnt die saure Wismuthsulfatlösung, übersättigt sie ganz schwach mit Ammoniak, erwärmt gelinde, filtrirt das $Bi(OH)_3$ ab, wäscht kurze Zeit aus, löst das durch etwas basisches Sulfat verunreinigte Hydroxyd in wenig HNO_3, fällt darauf durch einen ganz kleinen Ammoniaküberschuss (wie oben) die reine Verbindung, die nach dem Trocknen durch Glühen in Bi_2O_3 übergeführt wird. $Bi_2O_3 \times 0{,}89655 = Bi$.

Anmerkung. Wenn es sich um geringe Mengen (bis zu 0,1 g) Wismuth handelt, löst man das ausgewaschene Hydroxyd auf dem Filter in mit der Pipette aufgetropfter, verdünnter und erwärmter HNO_3 auf, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel auf dem Wasserbade ab, erhitzt darauf den Tiegel über dem Finkenerthurme (Fig. 75 S. 235) und zerstört das Nitrat schliesslich vollkommen durch Glühen des Tiegels über freier Flamme.

Grössere Mengen des Hydroxyds werden getrocknet, möglichst vom Filter gebracht, das am Filter Haftende (wie eben beschrieben) gelöst, die Lösung abgedampft, das getrocknete $Bi(OH)_3$ hinzugefügt u. s. w.

Die Trennung mittels H_2SO_4 geht sehr gut, man muss nur reichlich Säure nehmen und nicht zu stark verdünnen. [Auf einen etwaigen Rückhalt von basischem Wismuthsulfat prüft man nach Fernandez-Krug und Hampe), indem man das vom Filter gespritzte, ausgewaschene Bleisulfat durch Abdampfen vom Wasser befreit, durch Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure in $PbCl_2$ umwandelt, nach der Abkühlung zu dem geringen Volumen (etwa 5 ccm) der über dem $PbCl_2$ befindlichen salzsauren Lösung ca. 50 ccm absoluten Alkohol setzt (Verfahren von H. Rose), umrührt und nach kurzem Stehen die alles (etwa im Bleisulfat gewesene) Wismuth als Chlorid enthaltende, alkoholische Lösung abfiltrirt, aus der man durch starkes Verdünnen mit Wasser das Bi als Oxychlorid fällen und so von der Spur in Lösung gegangenen Chlorbleis trennen kann.]

Weniger angenehm in der Ausführung als die vorstehende Methode der Trennung mittels H_2SO_4 ist das auf der Unlöslichkeit des $PbCl_2$ in starkem Alkohol beruhende Trennungsverfahren von Heinrich Rose[1]). Die etwa 1 g Einwage entsprechende verdünnte Bi-Pb-Nitratlösung wird bis zu einem ganz geringen Volumen (3 ccm) eingedampft, etwas mehr starke Salzsäure, als zur Bildung der Chloride nöthig (5 ccm), zugesetzt und unter ganz gelindem Erwärmen einige Minuten umgerührt. Dann wird abgekühlt, 25 ccm absoluter Alkohol zugesetzt, umgerührt, nach einiger Zeit vom $PbCl_2$ abfiltrirt, dieses zuerst mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen. Durch Verdünnen des Filtrates vom $PbCl_2$ mit viel Wasser (0,5 l) fällt alles Wismuth als Oxychlorid aus, wird nach 24 Stunden auf einem getrockneten Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 110° als BiOCl gewogen.

$$BiOCl \times 0{,}8015 = Bi.$$

Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Alkohol in der Bi-Lösung durch gelindes Erwärmen zum grössten Theil verflüchtigt, durch einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak Wismuthhydroxyd ausfällt und dieses (wie oben beschrieben) in Bi_2O_3 überführt; die Bestimmung des Bi als BiOCl ist zudem mit einigen Mängeln behaftet.

Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile in dem Wismutherze ist aus „Fresenius“ loc. cit. zu ersehen. Ein Edelmetallgehalt wird stets auf trockenem Wege (siehe „Silber“) ermittelt.

Anmerkung. Das etwas komplicirt erscheinende Analysirverfahren kann in sehr vielen Fällen, je nach der Zusammensetzung des Erzes, erheblich vereinfacht werden. Liegt z. B. ein nur durch Kupferkies ($CuFeS_2$) verunreinigter Wismuthglanz vor, so braucht der erste H_2S-Niederschlag ($Bi_2S_3 + x\,CuS$) natürlich nicht mit Na_2S-Lösung extrahirt werden, es wird ihm vielmehr sogleich das CuS (durch Cyankaliumlösung) entzogen, das zurückbleibende Bi_2S_3, in schwacher, heisser HNO_3 gelöst, die Lösung durch einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak gefällt und das Hydroxyd (wie oben beschrieben) in Bi_2O_3 übergeführt und als solches gewogen.

Wismuthocker ist, wenn nur durch Eisen und Gangart verunreinigt, noch einfacher zu untersuchen. Man fällt die filtrirte verdünnte Nitratlösung mit H_2S und behandelt das Bi_2S_3 wie bei „Wismuthglanz“ angegeben. Arsensäurehaltigen Wismuthocker löst man besser in Salzsäure, filtrirt von der Gangart ab, fällt Bi und As aus der etwas verdünnten Lösung durch H_2S u. s. w. (Wismutharsenat löst sich leicht

[1]) Rose-Finkener, Quant. Analyse S. 165.

in Salzsäure und in heisser starker Salpetersäure, in kalter schwacher Salpetersäure ist es nicht löslich). Weniger empfehlenswerth ist die Ausfällung des Wismuths als Oxychlorid durch sehr starkes Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser.

Methode von W. Heintorf[1])

für wismuthhaltige Bleihüttenprodukte und Blicksilber.

Nach diesem sehr empfehlenswerthen Verfahren stellt man sich eine salpetersaure Lösung her, fällt daraus das Blei durch H_2SO_4 und gleichzeitig das Silber durch etwas Na Cl, schlägt aus der durch Eindampfen koncentrirten Lösung das Bi durch Ammoniumkarbonat und Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, löst ihn in verdünnter Salzsäure, fällt das Wismuth aus der Lösung als Metall durch metal. Eisen (wie man Kupfer bei der schwedischen Probe fällt), dekantirt mit heissem Wasser, sammelt das Metall auf einem gewogenen Filter, wäscht noch einmal mit Alkohol aus, trocknet einige Stunden im Luftbade und wägt Filter und Wismuth zwischen Uhrgläsern.

a) ***Frisch-Glätte.*** (Dient mit weniger als 0,02 % Bi zur Weichbleifabrikation, mit höherem Gehalte wird sie als Zuschlag beim Erz- und Schlackenschmelzen benutzt.) Aus 250—500 g Material wird durch Schmelzen mit Pottasche und Mehl etc. (siehe „trockene Bleiproben") in 20 bez. 40 Proben (à 12,5 g Substanz) das Metall reducirt und dieses durch fortgesetztes Verschlacken auf Ansiedescherben in der Muffel bis zu $^2/_5$ des Gewichtes der Einwage verringert. Das so an Wismuth angereicherte Blei wird ausgeplattet, in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst und Blei und Silber aus der Lösung gefällt. Aus dem Filtrate von dem achtmal mit schwefelsaurem Wasser ausgewaschenen Bleisulfat + Ag Cl fällt man das Wismuth als Karbonat, löst dieses in verdünnter Salzsäure und fällt nunmehr das Wismuth durch 2 bis 3 Eisendrahtstifte von 4 cm Länge und Erwärmen der Flüssigkeit. Wenn ein nach einiger Zeit eingetauchter blanker Eisendraht sich nicht mehr mit Wismuth überzieht, ist die Ausfällung beendet. Man giesst die saure Flüssigkeit ab, spült Eisen und Wismuth in eine Porzellanschale, entfernt das Wismuth vom Eisen mit den Fingern und nimmt das Eisen heraus, dekantirt mehrfach mit heissem Wasser, und zwar wegen der auf dem Wasser schwimmenden kleinen Menge Wismuth

[1]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1894, S. 351 u. f. „Bestimmung des Wismuthgehaltes im Laboratorium auf St. Andreasberger Silberhütte im Oberharze. Von W. Heintorf, Königl. Hüttenaufseher.

durch ein gewogenes Filter, spült das ganze Wismuth auf das Filter, wäscht einmal mit absolutem Alkohol aus, trocknet und wägt.

b) ***Arme Wismuthglätte.*** 25 g werden in Salpetersäure gelöst u. s. w. wie unter a).

c) ***Armer Wismuthherd.*** 5 g werden mit „weissem Fluss", Borax und Glas im Bleischerben auf Werkblei verschmolzen, dieses ausgeplattet, gelöst u. s. w. wie unter a).

d) ***Blicksilber.*** Man löst 5 g in Salpetersäure, fällt das Silber mit Na Cl, das Blei mit wenig H_2SO_4, filtrirt, wäscht mit schwefelsaurem Wasser aus, fällt aus dem Filtrate das Wismuth als Karbonat u. s. w. wie unter a).

e) ***Erze.*** (Wismutharme Bleierze.) 5 g werden ebenso wie „armer Wismuthherd", aber mit Zusatz von 1 g wismuthfreiem Probirblei auf „Werkblei" verschmolzen, der ausgeplattete König gelöst u. s. w.

f) ***Raffinirtes Weichblei*** (mit 0,01—0,046 % Bi). 100 Probircentner (à 5 g) werden auf 20 Ansiedescherben verschlackt, das Verschlacken auf 5 Scherben (jeder mit 4 Königen beschickt) und zuletzt auf einen Scherben wiederholt, bis ein Bleikönig im Gewichte von 40—50 erhalten wird. Hierbei finden keine nachweisbaren Wismuthverluste statt.

Der Bleikönig wird ausgeplattet (ausgewalzt), gelöst u. s. w., wie unter a) beschrieben.

Im Hampe'schen Laboratorium zu Klausthal mit grösster Sorgfalt in vielen Weichbleiproben ermittelte Wismuthgehalte stimmten mit den von W. Heintorf nach seinem „schnellen" Verfahren erhaltenen Resultaten vorzüglich überein; es zeigten sich fast ausschliesslich Abweichungen in der vierten Decimale.

Anmerkung. Die Heintorf'sche Probe ist eine Abänderung des Verfahrens von Patera (siehe Kerl, Probirbuch), der die Trennung des Bi vom Pb u. s. w. wie oben beschrieben ausführte, die Ausfällung des Bi aber mit einem blanken Bleistreifen bewirkte.

Hampe's Wismuthbestimmung in Silberraffinirschlacke[1])

(vom Feinen des Blicksilbers durch Schmelzen mit Quarzsand und Silbersulfat).

„1 g fein gepulverte und getrocknete Schlacke wird in einer Platinschale mit etwa 15 ccm Salpetersäure längere Zeit digerirt, dann mit 10 ccm koncentrirter Flusssäure versetzt. Ist die Schlacke gelöst, so fügt man einige Tropfen koncentrirte Schwefelsäure zu und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man wieder in Salpetersäure und filtrirt von etwas Graphit (aus dem Tiegel stammend) ab. Nach dem Neu-

[1]) Chemiker-Zeitung 1891, No. 24.

tralisiren des Filtrats mit Ammoniak fällt man Wismuth, Blei und Eisen, sowie die kleinen Mengen von Thonerde und Kalk durch kohlensaures Ammon, kocht auf und filtrirt den Niederschlag ab. Man löst ihn in Salpetersäure und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff. Das ausgefallene und abfiltrirte Schwefelblei und Schwefelwismuth braucht, da Antimon nur in Spuren vorhanden ist, nicht mit Schwefelkalium ausgezogen zu werden, sondern wird gleich in Salpetersäure gelöst. Die vom Schwefel abfiltrirte Lösung fällt man mit kohlensaurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln, filtrirt den alles Blei und Wismuth enthaltenden Niederschlag ab, löst ihn in Salpetersäure und dampft die Lösung von Chlorblei und Chlorwismuth bis fast zur Trockne. Durch viel heisses Wasser wird dann das Chlorblei in Lösung gebracht, dagegen das Wismuth als Oxychlorid gefällt. Das abfiltrirte Bismuthylchlorid löst man in Salpetersäure, fällt mit kohlensaurem Ammon, filtrirt und trocknet Filter sammt Niederschlag. Dann reibt man das Wismuthkarbonat so weit wie möglich vom Filter ab und stellt das Abgeriebene bei Seite. Die am Filter haften gebliebenen Reste des Wismuthkarbonats löst man in Salpetersäure, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne, bringt nunmehr die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und glüht vorsichtig, wonach das Wismuthoxyd ausgewogen wird."

(Am angegebenen Orte theilt Hampe die sehr komplicirte Zusammensetzung der Silberraffinirschlacke von Lautenthal mit.)

Handelswismuth.

Seit Jahren kommt das Metall im gutgereinigten Zustande in den Handel, da es hauptsächlich zu pharmaceutischen Präparaten verarbeitet wird, die den Anforderungen der Pharmakopöen (in Bezug auf Freisein von Arsen etc.) genügen müssen. Kleinere Mengen von Wismuth werden zur Herstellung leichtflüssiger Legirungen (Bi mit Sn, Pb und auch Cd) verbraucht, die z. B. in Dampfkesselsicherheitsapparaten (Pfropf der Black'schen Pfeife, Ringe im R. Schwartzkopff'schen Sicherheitsapparate etc.) verwendet werden.

Rohwismuth ist häufig stark durch Antimon, Arsen, Kupfer, Blei und Schwefel verunreinigt.

Qualitative Prüfung auf Verunreinigungen. Man löst 2 g Metall in 30 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.) unter Erwärmen auf; entsteht hierbei eine bleibende weissliche Trübung von Sb oder Sn (Bi-Arsenat löst sich!), so setzt man 30 ccm Wasser hinzu, kocht einige Minuten und filtrirt den näher zu untersuchenden Niederschlag ab. Aus

dem Filtrate fällt man vorhandenes Silber durch einige Tropfen Salzsäure als Ag Cl, filtrirt davon ab und dampft die Lösung bis zu einem ganz kleinen Volumen (3—5 ccm) ein. Dann setzt man 10 ccm rauchende Salzsäure hinzu, rührt gut um, versetzt die Lösung mit 30 ccm absolutem Alkohol, rührt einige Minuten um, lässt $^1/_4$ Stunde stehen und filtrirt von dem ausgeschiedenen Chlorblei ab. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zu 10 ccm abgedampft, 150 ccm kochendes Wasser zugegeben, das Wismuthoxychlorid abfiltrirt, das Filtrat hiervon wird durch Abdampfen koncentrirt (etwa bis zu 20 ccm) und die Hälfte davon mit Ammoniak übersättigt: Eisen fällt als Hydroxyd in braunen Flocken aus, Kupfer giebt eine blaue Lösung. In der anderen Hälfte des Filtrats vom Bi O Cl löst man unter Salzsäurezusatz eine grössere Quantität des abfiltrirten Oxychlorids auf und prüft die Lösung im vereinfachten Marsh'schen Apparate auf Arsen. (Arsen giebt sich auch vor dem Löthrohre leicht zu erkennen; mit dem gleichen Gewichte Zink legirt, entwickelt arsenhaltiges Wismuth im Marsh'schen Apparate AsH_3-haltigen Wasserstoff.)

Quantitative Analyse: Beim Erstarren des Metalls bleibt eine an Verunreinigungen sehr reiche Legirung bis zuletzt flüssig, wird aus dem Innern des Barrens oder Kuchens herausgedrückt und erstarrt dann auf der Oberfläche in Form von Wülsten. Bei der Probenahme schlägt man diese Wülste mit einem scharfen Meissel los, bestimmt ihr Gewicht und das Gewichtsverhältniss zum Gesammtgewichte des betreffenden Barrens und wägt (nach dem Pulvern der Wülste) entsprechende Mengen davon zu den vom Barren entnommenen Aushieben hinzu.

Man löst 3 g Substanz in 50 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.) unter Zusatz von 3 g Weinsäure im Kolben über freiem Feuer auf, kocht die nitrosen Dämpfe fort, lässt erkalten, bringt die Lösung in ein Becherglas, verdünnt zu 200—300 ccm und leitet längere Zeit H_2S ein, ohne zu erwärmen. Nach mehreren Stunden werden die S-Metalle abfiltrirt, mit H_2S-haltigem Wasser ausgewaschen, in das Filtrat nochmals H_2S eingeleitet und dasselbe 24 Stunden gelinde erwärmt. Hierbei kann sich noch etwas Schwefelarsen abscheiden, das man abfiltrirt, auf dem Filter in einer gesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat löst und aus dieser Lösung durch Uebersättigen mit Salzsäure und Erwärmen wieder ausfällt. Aus dem Filtrate von den H_2S-Niederschlägen fällt man das Eisen durch Uebersättigen mit Ammoniak, Zusatz von Schwefelammonium und Erwärmen aus, filtrirt das Schwefeleisen ab, löst es in Salzsäure, dampft die Lösung ein, oxydirt mit Bromwasser und fällt darauf durch Ammoniak Eisenhydroxyd, das als Fe_2O_3 gewogen oder titrirt wird.

Die Schwefelmetalle werden einige Stunden mit gelber Schwefel-

natriumlösung digerirt[1]); die Sb, As und eventuell Sn enthaltende Lösung filtrirt man ab, fällt die S-Verbindungen durch Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 und längeres Erwärmen im kochenden Wasserbade aus, filtrirt sie ab, wäscht mit heissem Wasser aus, dem etwas Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt worden ist, zuletzt einmal mit reinem Wasser, dann mit absolutem Alkohol, verkorkt die Trichterröhre, übergiesst das Filter mit Schwefelkohlenstoff und lässt damit mehrere Stunden stehen, um möglichst viel Schwefel in Lösung zu bekommen. Nach dem Ablaufen des CS_2 vom Filter und dem Verdunsten des Rückhaltes davon löst man die S-Verbindungen auf dem Filter in erwärmter schwacher Salzsäure, der etwas $KClO_3$ zugesetzt worden ist, auf und fällt aus der mit starker Salzsäure versetzten Lösung zunächst nur Arsen als As_2S_5 durch längeres Einleiten von H_2S, filtrirt es durch ein Asbestfilter ab, löst das As_2S_5 auf dem Filter in Salzsäure und $KClO_3$, bringt dazu die Lösung des etwa nachträglich gefallenen Schwefelarsens (siehe oben), übersättigt die durch Eindampfen koncentrirte Lösung mit Ammoniak, setzt Magnesiasolution und Alkohol hinzu, fällt dadurch die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat und wägt schliesslich das Magnesiumpyroarsenat (siehe „Arsen").

Das stark salzsaure Filtrat vom As_2S_5 wird mit etwas Weinsäure versetzt, stark verdünnt, durch Einleiten von H_2S Antimon und Zinn als Sulfide gefällt und nach S. 286 getrennt und bestimmt. (Zinn findet sich nur sehr selten im Handelswismuth.)

Die in Schwefelnatriumlösung unlöslichen Schwefelmetalle wäscht man mit verdünntem H_2S-Wasser aus, bringt sie mit sehr wenig Wasser in eine Schale, setzt einige g festes Cyankalium zu, erwärmt eine halbe Stunde mässig, filtrirt die alles Cu und Ag enthaltende Lösung ab, wäscht den Rückstand zuerst mit K Cy-Lösung und dann mit verdünntem H_2S-Wasser aus. Die Cu-Ag-Lösung wird mit HNO_3 angesäuert, so lange erwärmt, bis sich alles anfangs ausgeschiedene Kupfercyanür wieder gelöst hat, vom Cyansilber abfiltrirt, mit H_2SO_4-Zusatz abgedampft, bis HCN vollständig ausgetrieben ist, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die kleine Menge Kupfer hieraus durch H_2S-Wasser gefällt. Man filtrirt das CuS ab und bestimmt es als CuO. Das Cyansilber wird nach dem Trocknen mit dem Filter in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, bei gutem Luftzutritte schliesslich stark geglüht und dann das erhaltene metallische Silber gewogen.

---

[1]) Hierbei kann eine Spur Wismuth in Lösung gehen! Man findet es hinterher bei Schwefelarsen etc. und fällt es aus der mit Weinsäure versetzten, ammoniakalisch gemachten Lösung nach dem Verfahren von Finkener zusammen mit Spuren von Kupfer durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem H_2S-Wasser.

Das nur noch mit etwas Pb S gemischte Bi_2S_3 wird in schwacher Salpetersäure gelöst, die mit etwas Wasser verdünnte Lösung wird von ungelöstem Schwefel abfiltrirt, anfangs in einer Porzellanschale abgedampft und zuletzt in einem Becherglase bis zu einem ganz geringen Volumen (etwa 5 ccm) eingedunstet. Zu der erkalteten, dickflüssigen Lösung setzt man (nach dem Verfahren von Heinrich Rose[1]) so viel rauchende Salzsäure, dass ein Theil der geklärten Lösung sich beim Zusatze einiger Tropfen Wasser nicht sofort trübt; für 2 g Wismuth reichen 7 ccm rauchende reine Salzsäure aus. Dann setzt man einige Tropfen verdünnte H_2SO_4 zu und lässt unter häufigem Umrühren einige Zeit stehen, damit sich das anfangs abgeschiedene Chlorblei in Bleisulfat verwandelt; darauf bringt man etwa 30 ccm Alkohol (spec. Gew. 0,8) in das Becherglas, rührt gut um, filtrirt nach einigen Stunden das gut abgesetzte Bleisulfat ab, wäscht es zuerst mit Alkohol aus, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden sind, zuletzt mit reinem Wasser, trocknet das Filter u. s. w. (siehe „Blei“ S. 252) und wägt schliesslich das $PbSO_4$. Aus der alkoholischen $BiCl_3$-Lösung fällt man das Wismuth durch Verdünnen mit 500 ccm Wasser als Oxychlorid, das durch etwas basisches Sulfat verunreinigt ist, aus. Man sammelt es auf einem Filter, löst es in verdünnter HNO_3, neutralisirt die Lösung mit Ammoniak, setzt Ammoniumkarbonatlösung hinzu, kocht auf, filtrirt das Wismuthkarbonat ab, wäscht es mit heissem Wasser aus und wägt es schliesslich als Bi_2O_3 (siehe S. 274 „Hampe's Wismuthbestimmung u. s. w.“).

Anmerkung. Will man die Trennung der meist sehr kleinen Menge Blei vom Wismuth mit H_2SO_4 ausführen, so muss man sehr viel davon zu der Nitratlösung der beiden Schwefelmetalle setzen, abdampfen u. s. w.; es bildet sich sonst leicht unlösliches basisches Wismuthsulfat.

Selen und Tellur kommen in bolivianischen und anderen ausländischen Wismuthsorten vor. Zu ihrer Bestimmung löst man 10—20 g Metall in einem geringen Ueberschusse von Salpetersäure, verdünnt die erkaltete Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser (wobei sich noch kein basisches Nitrat abscheiden darf), leitet mehrere Stunden hindurch SO_2 ein, filtrirt nach $2\frac{1}{2}$ stündigem Stehen den aus Silber, Selen und Tellur bestehenden Niederschlag ab und behandelt ihn, wie S. 229 („Selen und Tellur im Handelskupfer“) angegeben ist, weiter.

Schwefel bestimmt man (in Rohwismuth) durch Auflösen von 10 g in Königswasser, Verdünnen der Lösung, Erwärmen und Zusatz von heisser verdünnter $BaCl_2$-Lösung. Nach 24 Stunden giesst man die

---

[1]) Rose-Finkener, Bd. 2, S. 164 u. 165. — Fresenius, Quant. Analyse, Bd. 1, S. 609 u. 610.

geklärte Lösung ab, bringt den aus $BaSO_4$ und AgCl bestehenden Niederschlag auf ein doppeltes Filter, wäscht mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, und zuletzt mit Ammoniak aus und wägt schliesslich das $BaSO_4$.

Edelmetalle (Silber, manchmal eine Spur Gold) bestimmt man am besten durch Kupelliren von 50 g Substanz auf einer entsprechend grossen Kapelle (siehe Silber). Smith[1]) hat die Edelmetallgehalte verschiedener Wismuthsorten bestimmt und z. B. in einer Probe von australischem Wismuth 0,011% Gold und 0,3319% Silber gefunden.

Analysen von Rohwismuth und Handelswismuth
(aus Kerl's und Schnabel's „Hüttenkunde").

	Peru	Australien	Unbekannte Herkunft[2])	Joachimsthal-Böhmen[2])	Sachsen[2])
Bi	93,372	94,103	96,2	99,32	99,77
Sb	4,570	2,621	0,8	—	
As		0,290	Spur	—	
Cu	2,058	1,944	0,5	Spur	0,08
Pb			2,1	0,30	—
Fe			0,4	Spur	Spur
S		0,430		—	0,10
Ag	Nicht bestimmt		Nicht bestimmt	0,38	0,05

Analysen von gereinigtem Handelswismuth nach Schneider[4]).

	Bolivia		Sachsen	
Bi	99,053	99,069	99,390	99,830
Ag	0,083	0,621	0,188	0,075
Pb	—	—	—	Spur
Cu	0,258	0,156	0,090	0,040
Fe	—	—	—	0,026
Sb	0,559	—	—	—
As	—	—	0,255	—
Au	—	Spur	—	—
Te	—	0,140	—	—
S	—	—	—	—

[1]) Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II, S. 384.
[2]) Von Johnson, Matthey & Co. zu raffinirtem Metall verarbeitet.
[3]) Aeltere Analysen.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie 23, S. 75. — Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 44, 23—48. — Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II, S. 389.

Ferner **neuere Analysen** des Wismuths der kgl. sächsischen Blaufarbenwerke, Marke Saxonia (I und II) vom Jahre 1880 und von „Bismuthum purissimum“ des Handels (III, IV und V) nach Schneider:

	I	II	III	IV	V
Bi	99,791	99,745	99,922	99,849	99,982
Ag	0,070	0,066	—	0,047	—
Pb	0,084	0,108	—	0,049	0,065
Cu	0,027	0,019	0,016	0,019	0,032
Fe	0,017	Spur	Spur	Spur	Spur
As	—	0,011	0,025	0,024	Spur
S	Spur	0,042	—	—	—

Analyse der Wismuthlegirungen[1]).

Es kommen nur die „leichtschmelzbaren Legirungen“ in Betracht, deren Zusammensetzung unten mitgetheilt ist. Als Beispiel diene die Analyse von Woodmetall (Bi, Pb, Sn, Cd):

1 g des möglichst zerkleinerten Materials wird in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade mit 15 ccm HNO_3 bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt, dann dampft man zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in stark verdünnter HNO_3 unter Erwärmen auf, filtrirt die durch PbO und Bi_2O_3 verunreinigte Zinnsäure ab, wäscht sie mit kochendem Wasser aus, glüht und wägt sie. Zur Bestimmung der verunreinigenden Metalle schmilzt man die gewogene unreine Zinnsäure mit dem sechsfachen Gewichte Soda und Schwefel (oder entwässertem Natriumthiosulfat), laugt die Schmelze mit heissem Wasser aus und bestimmt in dem Rückstande von PbS und Bi_2S_3 die beiden Metalle nach dem S. 278 beschriebenen Verfahren von H. Rose. Das Blei wird als Sulfat, das Wismuth als Oxyd gewogen und das Gewicht der beiden Oxyde von dem der unreinen Zinnsäure in Abzug gebracht.

Das Filtrat von der Zinnsäure dampft man zur Trockne, führt die Nitrate (von Bi, Pb, Cd) durch 2maliges Abdampfen mit je 20 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade in die Chloride über, scheidet das Blei (nach dem Verfahren von H. Rose, S. 272) als Chlorid ab und sammelt es auf einem gewogenen Filter, fällt das Bi aus der alkoholischen Lösung von $BiCl_3$ und $CdCl_2$ durch sehr starkes Verdünnen als reines Oxychlorid, bringt es auf ein gewogenes Filter und wägt es nach mehrstündigem Trocknen bei 100°, dampft die $CdCl_2$-Lösung (das Filtrat von BiOCl) mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 in einer Schale bis zu

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 536 u. 537. — Siehe auch das Verfahren von Jannasch und Etz in: Berichte d. dtsch. chem. Ges. 25, S. 736, (Brommethode.)

einem geringen Volumen ein, bringt die Lösung in einen tarirten Porzellan- oder Platintiegel, dampft ab, verjagt vorsichtig den kleinen Ueberschuss von H_2SO_4, glüht den Rückstand mässig und wägt zuletzt das so erhaltene $CdSO_4$. — Man kann auch das Cadmium aus dem Filtrate vom BiOCl durch Einleiten von H_2S als CdS fällen, dieses in verdünnter heisser HNO_3 lösen, die Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 abdampfen u. s. w. wie oben.

$PbCl_2 \times 0{,}74482 = Pb$ $\qquad$ $CdSO_4 \times 0{,}53846 = Cd.$

Die bekanntesten leicht schmelzbaren Legirungen sind:

	Zusammensetzung				Schmelzpunkt
Legirungen von	Bi	Pb	Sn	Cd	
Newton	2	5	3	—	94·5° C.
Rose	2	1	1	—	93·75° C.
Lichtenberg	5	3	2	—	91·6° C.
Wood	4	2	1	1	71° C.
Lipowitz	15	8	4	3	60° C.

(Aus Schnabel, Metallhüttenkunde Bd. II, S. 366.)

Zinn.

Zur Untersuchung kommen: Zinnerz (Zinnstein), das Metall des Handels, Zinnlegirungen, Weissblechabfälle, Zinnaschen und Krätzen, Zinnschlacken.

Der Zinngehalt des Erzes wird mit Vorliebe auf dem hinreichend genauen dokimastischen Wege bestimmt, alle anderen Substanzen werden der Analyse unterworfen. Den Edelmetallgehalt des Zinnsteins ermittelt man durch Ansieden mit sehr viel Probirblei (30faches Gewicht) und Kupelliren des erhaltenen Werkbleis nach der Koncentration (siehe „Silber").

Zinnerze. Von Bedeutung ist nur der Zinnstein, SnO_2, mit 78,7 % Zinn; er ist auf Erzgängen häufig von Wolframit, Arsenkiesen, Molybdänglanz und Pyrit, seltener von Bleiglanz und Blende begleitet. Auf sekundärer Lagerstätte, in den Zinnseifen, kommt er häufig zusammen mit anderen specifisch schweren Mineralien, namentlich mit Wolframit, Titaneisen, Columbit, Spinell, Granat etc. vor und führt auch manchmal etwas Gold.

Zinnkies, Cu_2FeSnS_4, mit 24—31 % Sn und 24—30 % Cu, kommt nur vereinzelt (Cornwall, Peru) und nicht in grossen Massen vor.

Probiren des Zinnsteins[1]).

Gut aufbereitete, angereicherte Erze lassen sich mit gutem Erfolge auf Metall verschmelzen; arme Erze werden zuvor durch Schlämmen (z. B. mit dem Schoene'schen Apparate) von dem grössten Theile der Gangart befreit, was bei dem hohen spec. Gewichte des Zinnsteins (6,8) leicht ausführbar ist. Um aus der Probe möglichst reines Metall zu erhalten, sucht man die metallischen Verunreinigungen (Eisen, Wolfram etc.) vorher zu beseitigen.

Das Verschmelzen des mit Reduktions- und Flussmitteln gemischten Erzes wird in Tuten oder Tiegeln (aus feuerfestem Thon) im Windofen bei hoher Temperatur ausgeführt. Nach den sehr gründlichen Untersuchungen von H. O. Hofman[2]) giebt die ***Cyankalium-Probe von Mitchell***[2]) die besten Resultate.

Reinigung der Erzprobe. 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe werden in der stark glühenden Muffel, auf einem Röstscherben ausgebreitet, geröstet und das Röstgut in eine Porzellanschale oder Kasserole gebracht, in der man es zunächst mit 30 ccm Königswasser auskocht. Hierbei geht das meiste Eisen in Lösung, Wolframit wird zersetzt. Nach etwa 10 Minuten giesst man die saure Lösung vorsichtig ab, kocht mit 30 ccm Salzsäure und lässt es dabei bewenden, wenn nur noch wenig Eisen in Lösung geht; andernfalls wird nach dem Abgiessen nochmals mit frischer Säure ausgekocht. Man wäscht 2mal mit Wasser durch Dekantiren aus, löst die fast immer vorhandene Wolframsäure in mässig erwärmtem Ammoniak, wäscht noch einmal mit Wasser und trocknet das so gereinigte Erz.

Ausführung der Cyankaliumprobe. Etwa 5 g grob zerstossenes Cyankalium (98%iges) werden in den Boden eines 12—15 cm hohen hessischen Tiegels (oder Battersea-Tiegels) mit einem Holzstempel eingestampft, das mit 20 g Cyankalium innig gemischte Erz darauf geschüttet, 5 g Cyankalium als Decke obenauf gegeben und der Tiegel in den geheizten Windofen gestellt. Man beginnt mit Heissfeuer und hält dasselbe während der kurzen Dauer der Probe (10—15 Minuten) auf dem höchsten Punkte, bei dem Cyankalium, ohne zu sieden, erhitzt werden kann. Der Tiegel wird dann aus dem Feuer genommen, sein Inhalt in einen angewärmten Einguss (Fig. 46 S. 122) entleert, die Schlacke durch

---

[1]) Kerl, Probirbuch, II. Aufl. — „Das trockene Probiren von Zinnerzen. Von Prof. Heinrich O. Hofman zu Boston (Colorado)“ in Berg- und Httnm. Ztg. 1890, S. 342, 350, 357.

[2]) Manual of Assaying, 1881, S. 481.

Wasser fortgespült und der Metallkönig gewogen. Etwa sich vorfindende kleine Zinnkügelchen werden dazu gethan. (Hofman erhielt mit einem aufbereiteten Zinnstein von Dakotah mit einem analytisch bestimmten Zinngehalte von 67,84 % in 3 vollkommen übereinstimmenden Cyankaliumproben ein nur um 0,35 % niedrigeres Resultat. Die deutsche Ausführung der KCy-Probe, bestehend in einem vorhergehenden Glühen des mit Holzkohlenpulver gemischten Erzes u. s. w., gab sehr unbefriedigende Resultate, bis zu 3,73 % Verlust.) Das erhaltene Metall ist natürlich nicht absolut rein, es enthält stets kleine Mengen Eisen etc. Im Erz enthaltenes Gold geht vollständig in den Zinnkönig, wie Verf.[1]) an einem goldreichen Zinnsteine (Seifenzinn) von Victoria konstatirte, und bleibt beim Auflösen des ausgeplatteten oder ausgewalzten Zinns in Salzsäure als braunes Pulver zurück. Beim Auskochen des betr. Erzes mit viel Königswasser war nur $^1/_4$ des ganzen Goldgehaltes in Lösung gegangen.

Sonstige Methoden. C. Baerwald (siehe Anm. 1) reducirte das gereinigte Erz durch starkes Glühen (in einer Porzellanröhre) im Wasserstoffstrome, löste das reducirte Metall in Salzsäure und bestimmte das Zinn gewichtsanalytisch.

Föhr[2]) röstet das Erz, kocht es mit Salzsäure, filtrirt, kocht den Rückstand wiederholt mit Flusssäure, glüht ihn zuletzt mit Fluorammonium und erhält so (?) reinen Zinnstein, der auf Sn berechnet wird.

Analysirmethoden für Zinnstein und Zinnkies sind in Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. 2, S. 544—546 angegeben. — Zinnstein lässt sich durch Schmelzen mit Soda und Schwefel (Verfahren von Heinrich Rose) aufschliessen, Zinnkies wird in Königswasser gelöst u. s. w.

Analyse von Handelszinn, Legirungen etc.

1. Zinnanalyse.[3])

Arsenbestimmung. 10 g des zerkleinerten Metalls werden in 50 ccm gew. Salzsäure mit kleinen Zusätzen von $KClO_3$ gelöst, die Lösung abgekühlt, $^1/_3$ ihres Volumens rauchende Salzsäure zugesetzt und längere Zeit H_2S eingeleitet. Man filtrirt das As_2S_5 durch ein Asbestfilter ab, wäscht es zuerst mit Salzsäure, dann mit ausgekochtem Wasser aus, löst es in Ammoniak, verdampft die Lösung in einer Porzellan-

[1]) Goldbestimmung in austral. Seifenzinnerz. Berg- und Httnm. Ztg. 1886, S. 174.

[2]) Chemisch-techn. Ztg. 1887, S. 452.

[3]) Methode der Königl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin, mit freundlicher Erlaubniss des Vorstehers, Hrn. Geh. Bergrath Prof. Dr. R. Finkener, mitgetheilt.

schale ab, löst den Rückstand in starker Salpetersäure und fällt die Arsensäure aus der Lösung in einem Bechergläschen durch Magnesiasolution, Ammoniak und Alkohol als Ammonium-Magnesium-Arsenat. Dieses wird als Pyroarsenat gewogen oder in Silberarsenat übergeführt (siehe „Arsen" S. 296 u. 297).

Zur Bestimmung von Blei, Kupfer und Eisen werden 10 g Substanz mit möglichst wenig Salzsäure unter Zusatz von $KCl\,O_3$ gelöst; die Flüssigkeit muss nach der Lösung deutlich gelb gefärbt sein. Dann setzt man 30 g Weinsäure (besonders auf Blei geprüft) als weinsaures Ammonium hinzu, lässt erkalten, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, macht tropfenweise Zusätze von H_2S-Wasser, bis keine Fällung mehr entsteht, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und filtrirt die Schwefelmetalle (Cu S, Pb S, Fe S) ab. Nach dem Auswaschen mit stark verdünntem und schwach schwefelsaurem H_2S-Wasser löst man die S-Metalle in heisser HNO_3 (1,2 spec. G.), bringt die Lösung in eine Porzellanschale, dazu die Filterasche, dampft mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 auf dem Wasserbade ab, erhitzt den Rückstand über dem Finkener-Thurme (S. 235) bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4, lässt erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtrirt das gewöhnlich durch eine Spur Zinn verunreinigte Bleisulfat ab. · Nach dem Wägen des unreinen $PbSO_4$ zieht man das $PbSO_4$ durch Erhitzen mit Ammoniumacetatlösung aus, fällt daraus das Pb durch H_2S und führt dieses in reines $PbSO_4$ über. Aus dem schwefelsauren Filtrate vom unreinen Bleisulfat fällt man das Kupfer durch H_2S; aus dem Filtrate vom Cu S schliesslich das Eisen durch Oxydiren der Lösung mit Bromwasser, Uebersättigen mit Ammoniak und Erwärmen.

Analysen von Handelszinn. (Aus Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II).

	1.	2.	3.	4.	5.
Sn	99,93	99,594	99,961	99,76	98,64
Fe	0,06	Spur	0,019	Spur	Spur
Pb	—	—	0,014	—	0,20
Cu	—	0,406	0,006	0,24	1,16
As	Spur	Spur	—	—	—

1. Sächsisches Stangenzinn. — 2. Schlaggenwalder Feinzinn. — 3. Banca-Zinn. — 4. und 5. Englisches Zinn.

2. Zinn auf Weissblechabfällen wird nach den S. 91 und 92 („Eisen") angegebenen Methoden von Lunge und Marmier oder Mastbaum bestimmt.

3. Zinnlegirungen. Analyse der Weissmetalle (Antifriktionsmetalle), Britannia-Metall und ähnlicher Legirungen von Zinn mit Antimon, Blei, Kupfer, Eisen event. auch Hg und Zn.

a) Die besten hoch zinnhaltigen Weissmetalle werden zweckmässig durch Chloraufschluss zerlegt. Finkener lässt die betr. Legirungen (ca. 1 g), auf einem Porzellanschiffchen abgewogen, in ein etwa 70 cm langes Kaliglasrohr (Verbrennungsrohr) bringen, das an einem Ende rechtwinklig umgebogen ist und von der Biegungsstelle an 20 cm lang ausgezogen ist. Das Ende des verjüngten Rohres ragt tief in eine U-förmige Dreikugelvorlage, in der sich verdünnte Salzsäure (1 : 3) und etwas Weinsäure befindet und an die sich eine ebensolche Vorlage mit verdünnter roher Natronlauge (1 : 1) anschliesst. Die Verbindung des Rohrendes mit der Vorlage ist durch einen durchbohrten Kork (kein Kautschuk!) hergestellt, das Rohr selbst wird nach dem ausgezogenen Ende zu etwas geneigt, damit die kondensirten flüchtigen Chloride tropfenweise in die Vorlage fliessen können. Man entwickelt das nöthige Chlor aus einem mit Braunstein bester Qualität (Pyrolusit in Stücken) und starker Salzsäure beschickten 2 Liter-Kolben, der in einem Wasserbade auf Drahtgeflecht stehend allmählich erwärmt wird. Das entweichende Chlor wird in einer Waschflasche durch Wasser gewaschen und darauf in 1 oder 2 mit konc. H_2SO_4 beschickten Waschflaschen getrocknet. Erst wenn die Luft aus dem Chlorentwickler und den Waschflaschen vollkommen verdrängt worden ist, lässt man das Chlor in das Verbrennungsrohr (Korkverbindung) treten und auf die auf dem Schiffchen liegende Legirung einwirken. Wenn keine Einwirkung mehr bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wird die Mitte des Rohres, der Theil, in dem sich das Schiffchen befindet, gelinde durch „Fächeln“ mit einer Bunsenflamme angewärmt. Schliesslich erhitzt man stärker, bis die Masse in dem Schiffchen schmilzt, und treibt dann durch langsam vorschreitendes Erhitzen der Röhre (in der Richtung auf die Vorlage) die leichtflüchtigen Chloride (von Sn, Sb, ev. Bi, Hg und As) in die Vorlage hinein. Der Chlorüberschuss wird in der zweiten Vorlage absorbirt. Man verdrängt das Chlor nach Beendigung des Chloraufschlusses durch Einleiten von trockener Luft oder Kohlensäure aus dem Rohre und der Vorlage und nimmt den Apparat auseinander. Das Schiffchen mit dem $CuCl_2$, $PbCl_2$ und Fe_2Cl_6 lässt man in eine Schale oder in ein weites Reagensglas gleiten, spült das Rohr mehrfach mit heissem Wasser aus, löst die Chloride in dem Spülwasser unter Zusatz von Salzsäure durch Erwärmen auf, dampft die Lösung mit H_2SO_4 ab u. s. w., bestimmt das Blei als Sulfat, fällt aus dem Filtrate das Kupfer durch H_2S und aus dem Filtrate vom CuS das Eisen (nach dem Oxydiren durch Bromwasser) durch Ammoniak. Den Inhalt der

Vorlage spült man in ein geräumiges Becherglas, leitet unter Erwärmen längere Zeit H_2S ein (die As_2O_5 wird nur sehr langsam gefällt!), filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit verdünntem H_2S-Wasser aus, dem etwas Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt worden ist. Etwa vorhandenes Wismuth und Quecksilber geben sich durch Dunkelfärbung des Niederschlages zu erkennen. Sind sie anwesend, so digerirt man den vom Filter gespritzten Niederschlag mit Schwefelammonium, filtrirt durch dasselbe Filter ab, wäscht mit heissem $(NH_4)_2S$-haltigen Wasser aus und fällt dann aus dieser Lösung die reinen Sulfide von Sn, Sb und As (mit Schwefel) durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Erwärmen im kochenden Wasserbade aus. Die Trennung von Zinn, Antimon und Arsen geschieht in folgender Weise: Man behandelt die Sulfide mit rauchender Salzsäure und kleinen Zusätzen von $KClO_3$, erwärmt gelinde, damit der abgeschiedene Schwefel nicht schmilzt, bis er weisslich geworden ist, filtrirt durch ein Asbestfilter, wäscht dasselbe mit starker Salzsäure aus und fällt aus der abgekühlten und stark salzsauren Lösung durch Einleiten von H_2S (1 Stunde hindurch) das Arsen als As_2S_5. Dasselbe wird auf ein Asbestfilter gebracht, mit starker Salzsäure, hinterher mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, die Lösung abgedampft, der Rückstand mit starker HNO_3 oder mit Chlorwasser oxydirt, eingedampft und die As_2O_5 schliesslich als $Mg_2As_2O_7$ oder als Silberarsenat, Ag_3AsO_4, gewogen. Als Silberarsenat bestimmt man gewöhnlich nur ganz kleine Mengen von Arsen (siehe S. 297); Weissmetalle pflegen auch nur Spuren davon zu enthalten. In dem stark salzsauren Filtrate vom As_2S_5 zerstört man den H_2S durch einige Körnchen von $KClO_3$, bringt die Lösung in eine Porzellanschale, verdünnt sie mit wenig Wasser und fällt das Antimon durch reines Eisen und Digeriren auf dem Wasserbade aus. [Ganz reines Eisen für diesen Zweck erhält man in folgender Weise. Man fällt eine verdünnte Eisenchlorürlösung durch Oxalsäure, wäscht das gelbe Oxalat vollständig durch Dekantiren mit Wasser aus, trocknet es, führt es durch Glühen in der Muffel in Fe_2O_3 über und reducirt dieses durch Glühen in einer Porzellanröhre in einem Strome von reinem Wasserstoff. Das erhaltene schwammige, graue Eisen eignet sich vorzüglich zur Trennung des Antimons vom Zinn nach dem Verfahren von Tookey. Spähne von kupferfreiem Eisen oder Stahl, auch Klaviersaitendraht können in Ermangelung von ganz reinem Eisen angewendet werden.] Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Ausfällung des Antimons als schwarzes Pulver beendet; man erwärmt noch so lange, bis nur noch wenig Eisen ungelöst ist, filtrirt durch ein Filter, auf das man einige cg Eisen geschüttet hat, ab und wäscht mit ausgekochtem, stark salzsaurem Wasser aus. Das Filtrat wird annähernd mit Ammoniak neutrali-

sirt, verdünnt, durch Einleiten von H_2S schwarzbraunes Zinnsulfür gefällt, abfiltrirt, mit verdünntem H_2S-Wasser, in dem einige g Ammoniumsulfat gelöst sind, ausgewaschen, getrocknet und durch Rösten im Porzellantiegel in SnO_2 übergeführt. Nach längerem Rösten giebt man ein erbsengrosses Stück Ammoniumkarbonat in den Tiegel, legt den Deckel auf, glüht sehr stark und erhält so die SnO_2 frei von Schwefelsäure.

Das Antimon wird in Salzsäure und wenig $KClO_3$ gelöst; die mit etwas Weinsäure versetzte Lösung stark verdünnt, H_2S eingeleitet und das erhaltene Schwefelantimon schliesslich als SbO_2 gewogen.

Zur Trennung der in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle (HgS und Bi_2S_3) übergiesst man das Filter mit heisser schwacher HNO_3, fällt das Bi aus der Lösung durch Neutralisiren mit Ammoniak, Hinzufügen von Ammoniumkarbonatlösung und Erhitzen als Karbonat und wägt es schliesslich als Bi_2O_3 (siehe „Wismuth"). Etwa vorhandenes und ungelöst gebliebenes HgS wird in Königswasser gelöst, aus der Lösung durch phosphorige Säure (PCl_3 mit Wasser versetzt) als Chlorür gefällt und als solches auf ein gewogenes Filter gebracht, getrocknet und gewogen. $Hg_2Cl_2 \times 0{,}8494 = Hg$. Genauer wird die Quecksilberbestimmung, wenn man etwa 5 g der Legirung auf einem Porzellanschiffchen im Porzellanrohre in Wasserstoff glüht und den Glühverlust ermittelt. Quecksilber kommt übrigens nur sehr selten in Weissmetallen vor, ist auch ein zweckloser Zusatz.

Anmerkung. Der sehr einfach auszuführende Chloraufschluss lässt sich selbst in schlecht eingerichteten Laboratorien ausführen; die Röhren kann man von jedem Glasbläser beziehen oder anfertigen lassen. Kann man die Arbeit nicht unter einem gutventilirten Digestorium ausführen, so schütze man sich möglichst gegen Chlor, z. B. durch Sprengen mit starkem Alkohol.

Stark bleihaltige Legirungen, an der Farbe des Bruchs oder der Spähne und an dem hohen Gewichte kenntlich, eignen sich nicht für den Chloraufschluss, sie neigen sehr zum Spritzen beim Erwärmen im Chlorstrome. Solche Legirungen werden besser nach dem Verfahren der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt (siehe unten) analysirt Den hohen Bleigehalt der betr. Legirung erkennt man an der reichlichen Ausscheidung von $PbCl_2$ nach dem Auflösen einiger dcg in Königswasser, dem Abkühlen der Lösung und dem Zusatze von absol. Alkohol.

b) Analyse bleireicher Lagermetalle, Schriftmetalle, Stereotypmetalle etc. nach dem Verfahren der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin[1]).

---

[1]) Mit gütiger Erlaubniss des Vorstehers, Herrn Geh. Bergrath Prof. Dr. Finkener, mitgetheilt.

1 g der zerkleinerten Substanz wird in 15 ccm rauchender Salzsäure unter tropfenweisem Hinzufügen von starker HNO_3 (1,4 spec. G.) ohne künstliches Erwärmen gelöst. [Legirungen mit 80% und darüber Bleigehalt wendet man in Form sehr feiner Späne an, übergiesst sie mit Königswasser (aus schwachen Säuren hergestellt, 30 ccm für 1 g Substanz) und erwärmt längere Zeit gelinde auf dem Wasserbade.] Man füge so lange HNO_3 hinzu, bis die Lösung eine deutlich gelbe — bei Anwesenheit von Kupfer gelblich-grüne — Färbung angenommen hat; auch Königswasser, das man vorher durch gelindes Erwärmen zur Chlorentwicklung gebracht hat, ist zur Lösung sehr zu empfehlen. Zu der so erhaltenen Lösung setzt man das 10fache Volumen absol. Alkohol, und zwar in mehreren Portionen, wodurch sich das Chlorblei in grösseren Krystallen und leichter filtrirbar abscheidet; nur ungefähr 1 mg Blei bleibt als $PbCl_2$ in Lösung. Man wäscht darauf das $PbCl_2$ sorgfältig mit Alkohol aus und bringt dabei möglichst wenig auf das Filter. Nach dem Trocknen schüttet man das $PbCl_2$ in einen grösseren gewogenen Tiegel, spült das am Glase Haftende mit heissem Wasser dazu, wäscht das Filter mit kochendem Wasser aus, dampft die im Tiegel vereinigten Lösungen auf dem Wasserbade ab, trocknet den Rückstand 3 Stunden im Luftbade bei 150° und wägt das $PbCl_2$.

$$PbCl_2 \times 0{,}74482 = Pb.$$

Das Filtrat vom $PbCl_2$ wird durch Abdampfen vom Alkohol befreit, dann fügt man 1 g Weinsäure als Ammoniumtartrat hinzu, macht deutlich ammoniakalisch, setzt so lange H_2S-Wasser hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht und erwärmt auf dem Wasserbade, damit der Niederschlag (CuS, ? Bi_2S_3, HgS, Spur PbS) sich zusammenballt. Nach dieser Methode (von Finkener) beseitigt man Cu, Bi etc. aus der Lösung; ihre Trennung und Bestimmung ergiebt sich aus dem oben Mitgetheilten (siehe a).

Aus dem Filtrate fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure Zinn und Antimon als Sulfide durch Einleiten von H_2S; aus dem Filtrate hiervon kann man die vorhandene Spur Eisen, auch Zink, nach bekannten Methoden bestimmen: (Fällung durch Ammoniak und $(NH_4)_2S$, Lösen, Fällung beider durch Kochen mit überschüssiger Sodalösung, Glühen des unreinen ZnO und Bestimmung des Fe_2O_3 darin durch Titration. Siehe Bronzeanalyse unter „Kupfer"; Zink ist in Weissmetallen verpönt und wird sehr selten darin angetroffen).

Das Gemisch der Sulfide von Zinn und Antimon wird in Salzsäure und $KClO_3$ gelöst, die Scheidung (wie unter a) mit Eisen bewirkt, das durch Eisen verunreinigte Antimon gelöst, durch H_2S wieder gefällt, das so erhaltene stets etwas chlorhaltige Schwefelantimon in Schwefelammonium gelöst, aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefel-

säure oder Essigsäure unter Erwärmen abgeschieden, vom Filter in eine Schale gespritzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Man löst das am Filter Haftende durch $(NH_4)_2S$, lässt die Lösung dazufliessen, dampft wieder ab, nimmt die Schale vom Wasserbade, bedeckt sie mit einem Uhrglase und lässt aus einer Pipette rauchende HNO_3 einfliessen, durch die das Schwefelantimon momentan und fast ohne S-Abscheidung oxydirt wird; nach kurzem Erwärmen spült man den Inhalt der Schale mit wenig Wasser in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft ab, verjagt die H_2SO_4 über dem Finkener-Thurme, glüht den Rückstand stark und wägt ihn als SbO_2. $SbO_2 \times 0{,}79221 = Sb$.

Aus dem Filtrate vom metallischen Antimon wird das Zinn nach a) gefällt und schliesslich als SnO_2 gewogen. $SnO_2 \times 0{,}78667 = Sn$.

Arsen ist meist nur in Spuren (aus dem Handelsantimon stammend) in diesen Legirungen enthalten. Soll es bestimmt werden, so löst man eine besondere Probe von mehreren g in Salzsäure und $KClO_3$, giesst von etwa abgeschiedenem $PbCl_2$ ab, setzt starke Salzsäure hinzu, leitet H_2S ein und filtrirt das mit CuS verunreinigte As_2S_5 durch ein Asbestfilter ab. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser entzieht man dem Niederschlage die kleine Menge Schwefelarsen durch heisses Ammoniak, dampft die Lösung in einer Porzellanschale ab, oxydirt mit starker HNO_3 und fällt als Ammonium-Magnesiumarsenat. Die Spur in Lösung gegangenes Kupfer bleibt in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst.

c) Will man den Chloraufschluss (beste Methode für Legirungen, die unter 15 % Blei und Kupfer enthalten) umgehen, so löst man 1 g der sehr zinnreichen Substanz in Salzsäure und $KClO_3$, setzt 13 g Weinsäure als Ammoniumtartrat hinzu, übersättigt die darauf verdünnte Lösung eben mit Ammoniak und fällt nunmehr Cu und Pb durch vorsichtigen Zusatz von H_2S-Wasser; die Weiterbehandlung des Niederschlages geschieht wie unter „Zinnanalyse“ angegeben wurde. (In diesem Falle findet sich auch Fe und event. Zn in dem Niederschlage.) Aus dem Filtrate fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch H_2S Zinn und Antimon und trennt sie nach dem oben angegebenen Verfahren durch Eisen u. s. w.

d) Einfache Methode von hinreichender Genauigkeit. Man zerlegt 1 g Späne durch Erwärmen mit 10 ccm HNO_3 (1,4 spec. Gew.), setzt 100 ccm heisses Wasser hinzu, kocht 5 Minuten, filtrirt den alles Sn, Sb und etwas Bleiantimonat enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Das Filtrat dampft man zur Bestimmung des Bleis mit 2 ccm H_2SO_4 ab, bringt das $PbSO_4$ auf ein Filter, fällt aus dem Filtrate hiervon das Cu elektrolytisch, dampft die entkupferte Lösung ab, verjagt die H_2SO_4 und prüft den Rückstand (gewöhnlich nur ein Hauch von Fe_2O_3) auf Eisen und Zink. Die un-

reine Zinnsäure spritzt man mit wenig Wasser vollständig von dem auf einem Uhrglase ausgebreiteten Filter herunter in eine tiefe Porzellanschale von etwa 11 cm Durchmesser, dampft ab, bis die Zinnsäure eben noch feucht erscheint, nimmt die Schale vom Wasserbade, setzt 30 ccm rauchende Salzsäure hinzu, rührt einige Minuten um, verdünnt mit 30 ccm Wasser (Trübung schadet nicht) und fällt das Antimon durch Eisen (Schwamm oder kupferfreie Späne) unter Erwärmen aus; Zinn und etwas Blei (aus dem Bleiantimonat) werden aus dem Filtrate mit H_2S zusammen gefällt, die daraus erhaltene, durch $PbSO_4$ verunreinigte SnO_2 nach dem Wägen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen, das Pb als $PbSO_4$ gewogen und als solches von der dadurch verunreinigten SnO_2 in Abzug gebracht. Das durch Eisen verunreinigte metallische Antimon wird gelöst (wie oben) und schliesslich als SbO_2 gewogen. Zur Bestimmung des Eisens und des etwa vorhandenen Zinks löst man 1 g Späne in Königswasser, verdünnt stark, fällt Pb, Sn, Sb und Cu durch H_2S, dampft das Filtrat vom H_2S-Niederschlage ab und bestimmt in dem Rückstande Fe und Zn, wie unter „Bronzeanalyse“ S. 240 angegeben ist.

e) Bleibestimmung. Im Altmetallhandel wird Weissmetall gewöhnlich nach dem Bleigehalt bewerthet, mit hohem Bleigehalt niedrig und umgekehrt. 1 g feine Spähne werden in einem Bechergläschen mit 15 ccm rauchender Salzsäure gelinde erwärmt und ab und zu ein Tropfen starke HNO_3 hinzugefügt. Man lässt nach der Auflösung erkalten, fällt dann das $PbCl_2$ durch das 3fache Volumen absoluten Alkohols unter Umrühren aus, filtrirt es nach 24 Stunden ab und bestimmt es, wie S. 272 beschrieben wurde. Im Filtrate vom $PbCl_2$ scheidet sich beim Zusatz von H_2SO_4 eine sehr kleine Menge $PbSO_4$ aus, die vernachlässigt oder bestimmt werden kann.

Anmerkung. Barren, sogar Platten von Weissmetallen sind nicht homogen! Zur Probenahme (s. S. 111) lasse man mehrere Barren oder Platten mit einem kleinen Bohrer vollständig durchbohren und wäge von den gut durchgemischten feinen Spänen ab.

Neuere Analysen von Weissmetallen etc.

	Brit.-M.-Blech für Gasometer	Weissmetalle				
					Original-Babittmetall	
Sn	90,91	87,16	61,60	41,41	40,79	32,36
Sb	7,74	—	12,40	10,04	8,72	23,49
Cu	1,04	6,16	3,58	1,69	0,40	0,80
Pb	—	0,06	22,48	46,78	50,03	43,22
Hg	—	6,45!	—	—	—	—
Fe	0,28	0,12	0,08	0,10	0,10	0,19
	99,97%	99,95%	100,14%	100,02%	100,04%	100,06%

	Weissmetalle		Magnolia-Weissmetall Original		Typenmetall
Sn	67,02	14,13	4,75	4,64	7,75
Sb	—	13,82	15,00	14,89	12,02
Cu	2,10	0,32	—	Spur	0,29
Pb	—	71,65!	80,00!	80,35	79,79
Bi	—	—	0,25	—	—
Zn	30,85	—	—	—	—
Fe	0,12	Spur	—	Spur	0,10
	100,09 %	99,92%	100,00 %	99,88 %	99,95 %

4. Zinnhärtlinge, Eisensauen von der Zinngewinnung, enthalten bis zu 31 % Zinn, ausserdem Fe, Sb, As, Mo, Wo, Pb, Al, Cu etc. Zur annähernden Zinnbestimmung löst man 1 g des fein zerkleinerten Materials in Salzsäure und $KClO_3$, übersättigt die etwas verdünnte Lösung mit Ammoniak, setzt reichlich $(NH_4)_2S$ hinzu, digerirt längere Zeit, filtrirt, fällt Sn, Sb, As (nebst Mo und Wo), trennt, wie oben beschrieben ist und erhält schliesslich eine durch etwas WoO_3 und MoO_3 verunreinigte Zinnsäure. Den Gang einer genauen Analyse von Zinnhärtlingen beschreiben R. Fresenius und E. Hintz in der Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1885, S. 412 u. f.

5. Phosphorzinn. Dasselbe kommt in dunkelgrauen Blöcken in den Handel, die auf dem Bruche ein krystallinisches, stengelig-blättriges Gefüge zeigen und einen P-Gehalt bis zu 10 %, gewöhnlich 4 % besitzen; es dient als Zusatz bei der Herstellung von Phosphorbronze.

0,5 g feine Bohrspäne werden in einem geräumigen Becherglase mit 15 ccm rauchender Salzsäure übergossen, in der man durch Schütteln in der Kälte reichlich $KClO_3$ aufgelöst hat. Man schwenkt das Glas um, trägt noch etwas festes $KClO_3$ ein, erwärmt gelinde, verdünnt zu 200 ccm, fällt durch längeres Einleiten von H_2S alles Zinn als Sulfid, erwärmt das Glas $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbade, filtrirt ab und wäscht mit stark verdünntem H_2S-Wasser aus, dem man Ammoniumacetat und Essigsäure zugesetzt hat. Das getrocknete Sulfid wird möglichst vom Filter gebracht, das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, das SnS_2 dazu gebracht, mit kleiner Flamme erhitzt und der Rückstand nach dem Verglimmen stark geglüht, zuletzt mit Zusatz eines Stückchens Ammoniumkarbonat. Die erhaltene Zinnsäure wird gewogen. Das Filtrat wird bis zu einem Volumen von etwa 30 ccm eingedampft und nach dem Zusatz von Magnesiasolution mit Ammoniak stark übersättigt. Nach 6 Stunden wird das Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak (1 : 2) ausgewaschen, getrocknet, vom Filter gebracht, das am Filter Haftende in erwärmter schwacher HNO_3

gelöst, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel abgedampft, das getrocknete NH_4-Mg-Phosphat zugesetzt, ganz allmählich über der Bunsenflamme erhitzt und schliesslich 2 Minuten bedeckt über dem Gebläse geglüht. Das so erhaltene Magnesiumpyrophosphat wird gewogen.

$$Mg_2P_2O_7 \times 0{,}27928 = P.$$

Zur Phosphorbestimmung schliesst Hempel[1]) einige dcg im Chlorstrome auf, lässt die Chloride in einer kleinen Vorlage durch 10 ccm HNO_3 (1,4 spec. Gew.) absorbiren, spült die Vorlage mit einer Mischung von 1 Vol. starker HNO_3 und 2 Vol. Wasser aus und fällt die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung, wie dies S. 234 (Phosphorkupfer) beschrieben wurde.

6. Zinnkrätze und Zinnasche. Die beim Verzinnen von Eisen (Weissblechfabrikation), Kupfer, Messing und Bronze auf feurig-flüssigem Wege fallenden Aschen oder Krätzen enthalten viel Zinn (als Oxydul, Oxyd und Metall), ferner Eisenoxyd und Kupferoxyd vermischt mit Koks und Salmiak.

Nach L. Rürup[2]) wird eine Durchschnittsprobe im Gewicht von 500 g nach Kerl's Vorschrift[3]) mit 100 g Weinstein, 400 g Soda und 60 g Kreide innig gemischt in einen entsprechend grossen hessischen Tiegel gebracht, eine Decke von Soda und 100 g Borax gegeben, der Tiegel in das Koksfeuer eines gutziehenden Windofens gestellt und seine Beschickung in einer halben Stunde (oder etwas mehr) dünnflüssig eingeschmolzen. Der Tiegel wird dann aus dem Ofen genommen, in ein passendes Gestell gesetzt und darin in 20 Minuten durch Luftkühlung mittels eines Wasserstrahlgebläses so weit abgekühlt, dass man ihn zur vollständigen Abkühlung in kaltes Wasser stellen kann. Man zerschlägt dann den Tiegel, reinigt den Metallkönig von der anhaftenden Schlacke und wägt ihn. Darauf bohrt man den König an mehreren Stellen an, wägt 1 g Späne ab, zerlegt sie mit Salpetersäure (s. „Bronzeanalyse"), scheidet die Zinnsäure ab, dampft das Filtrat davon mit H_2SO_4 ab und fällt das Kupfer elektrolytisch. Die getrocknete Zinnsäure wird geglüht und gewogen. (Nach der von R. gegebenen Vorschrift erhält man stark eisenhaltige Zinnsäure — im vorliegenden Fall zu übersehen.)

W. Witter[4]), Hamburg, entnimmt von gestampften und gesiebten Zinnaschen und Krätzen eine Durchschnittsprobe von 25 g im Verhältniss des Groben zum Feinen, mischt mit 5 % Kohlenstaub und verschmilzt

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1889, S. 2478.
[2]) Chemiker-Ztg. 1896, S. 406. — Berg- und Hüttm.-Ztg. 1896, S. 302.
[3]) Metallurgische Probirkunst, II. Aufl., S. 482.
[4]) Freundliche Privatmittheilungen.

mit Cyankalium (50—100 g?) in einem in den Windofen gestellten Tiegel. Von dem gewogenen König werden Bohrspähne entnommen und der Zinngehalt darin analytisch bestimmt.

7. Zinndross (das durch längeren Gebrauch zur Verzinnung von Kupfer u. s. w. auf feurigem Wege entstandene, stark verunreinigte Zinn) enthält Kupfer, Zink, Eisen etc. Bei der Erneuerung des Bades wird diese Legirung ausgeschöpft und in Barren gegossen. Zur Untersuchung bohrt man mehrere Barren durch, wägt 1 g ein und verfährt wie bei einer Bronzeanalyse; ein höherer Eisenoxydgehalt der geglühten Zinnsäure giebt sich an der bräunlichen Farbe zu erkennen.

8. Zinnschlacken. W. Witter[1]) schmilzt 1 g des sehr feinen Pulvers mit 5 g Aetznatron im Nickeltiegel, löst die Schmelze in Wasser, säuert die Lösung mit Salzsäure an, fällt das Sn durch H_2S, filtrirt, wäscht aus, löst das SnS_2 in $(NH_4)_2S$, filtrirt u. s. w. und wägt schliesslich die erhaltene Zinnsäure. Bei einem Antimongehalt in der Schlacke erfolgt die Trennung vom Zinn durch Eisen nach der Methode von Tookey-Clark (s. „Weissmetallanalyse“). Sehr gute Resultate soll auch das Verfahren von Warren (Chemikerzeitung 1893, R. S. 16) geben.

Maassanalytische Bestimmungsmethoden[2]) werden selten angewendet, dasselbe trifft für die elektrolytischen Bestimmungs- und Trennungsmethoden[3]) zu. In den meisten Fällen erhält man das Zinn bei der Analyse als SnO_2, SnS oder SnS_2, die schliesslich als geglühte Zinnsäure gewogen werden.

Arsen.

Die im Handel vorkommenden Arsenverbindungen (Arsenikalien) werden nur zum kleinsten Theile direkt aus Arsenerzen gewonnen; sie entstammen in überwiegender Menge der beim Rösten arsenhaltiger Erze als Nebenprodukt in den Giftkanälen gewonnenen rohen arsenigen Säure (Giftmehl).

Eigentliche **Arsenerze** sind

Gediegen Arsen (Scherbenkobalt, Fliegenstein), oft Antimon und Silber sowie wenig Eisen, seltener Nickel und Kobalt enthaltend.

Arsenkies (Misspickel, Arsenopyrit), $FeS_2 + FeAs_2$, mit 46%

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, Bd. I. — Mohr-Classen, Die Titrirmethode.

[2]) Freundliche Privatmittheilung.

[3]) Classen, Analyse d. Elektrolyse. — B. Neumann, Elektrolyse. — C. Engels, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 28, 3187.

Arsen, 34,4% Eisen und 19,6% Schwefel. Begleitet sehr häufig Zinnstein, Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Fahlerz etc.

Arsenikalkies, Arsenikeisen, Leukopyrit, $FeAs_2$, mit 72,8% Arsen und Lillingit, Fe_2As_3 mit 66,8% Arsen. Führt nicht selten etwas Gold; das Reichensteiner Erz enthält 0,0022—0,0024% Gold.

Die natürlichen Sulfide des Arsens, Realgar (AsS) und Auripigment (As_2S_3), werden direkt verwendet.

Ausserdem findet sich Arsen in vielen anderen Erzen (Speiskobalt, Kupfernickel etc.) und wird bei deren Verhüttung zum Theil gewonnen.

Zur Untersuchung gelangen: Arsenerze, Arsen, Giftmehl, weisses, gelbes und rothes Arsenikglas. Von besonderer Wichtigkeit ist der Nachweis des Arsens in Farben etc. und den rohen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) des Handels.

Trockene oder dokimastische Proben[1]).

Dieselben bezwecken die Bestimmung der aus Erzen gewinnbaren Mengen von Arsen, arseniger Säure oder Arsenschwefelverbindungen.

Analytische Bestimmungsmethoden.

1. Gewichtsanalytische Methoden.

Man bestimmt das Arsen als Trisulfid (As_2S_3), Pentasulfid (As_2S_5), Magnesiumpyroarsenat ($Mg_2As_2O_7$) und als Silberarsenat (Ag_3AsO_4). Die Bestimmung als wasserhaltiges Ammoniummagnesiumarsenat ist nicht empfehlenswerth.

a) ***Als Trisulfid***, As_2S_3, kann man das Arsen aus Lösungen der arsenigen Säure (z. B. in Salzsäure) abscheiden, wenn keine den H_2S oxydirenden Substanzen zugegen sind. Eine solche Lösung erhält man z. B. durch Abdestilliren des Arsens als $AsCl_3$ (siehe Bd. I S. 253, Bd. II S. 24 u. 225) und Kondensiren des Destillats ($AsCl_3$ und HCl) in luftfreiem Wasser. Durch sofortiges Einleiten von H_2S wird alles Arsen als As_2S_3 gefällt; beigemischte Spuren von Schwefel kann man dem mit Wasser ausgewaschenen Niederschlage, der auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt wurde, durch heissen Alkohol entziehen. Man trocknet bei 100—110° C. bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

$$As_2S_3 \times 0{,}69076 = \text{Arsen}.$$

[1]) Kerl, Probirbuch, II. Aufl., S. 155 u. f.

Kleine Mengen von As_2S_3 löst man in Ammoniak, dampft die Lösung ab, oxydirt den Rückstand mit rauchender Salpetersäure und bestimmt die gebildete As_2O_5 als $Mg_2As_2O_7$ oder Ag_3AsO_4 (siehe unten).

b) ***Als Pentasulfid***, As_2S_5, bestimmt man das Arsen, wenn man es (zur Trennung von Zinn und Antimon, siehe S. 286) aus der Lösung des schwefelarsenhaltigen Niederschlags in Salzsäure und $KClO_3$ nach reichlichem Zusatz starker Salzsäure in der Kälte durch längeres Einleiten von H_2S gefällt hat. Es wird auf einem gewogenen Asbestfilter (Goochtiegel) gesammelt, mit starker und H_2S-haltiger Salzsäure, dann mit kochendem Wasser und zuletzt mit heissem absoluten Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100—110° C. bis zur Gewichtskonstanz, gewogen.

$$As_2S_5 \times 0{,}48387 = \text{Arsen}.$$

Nach Fred. Neher[1]) soll die betreffende Lösung (zur Trennung des Arsens von Sb, Bi, Pb etc.) auf 1 Volumen Wasser 2 Volumina rauchende Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,20 enthalten; ein noch höherer Gehalt an HCl beschleunigt die Ausfällung, die sich durch einen flotten Strom von H_2S gewöhnlich in 1 Stunde bewirken lässt. Erwärmung ist zu vermeiden; nach dem Zusatze der starken Salzsäure wird die Lösung zweckmässig abgekühlt. Ganz sicher ist die Fällung beendet, wenn die in einem verkorkten Kolben befindliche Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark nach H_2S riecht.

(Ueber die Benutzung des Goochtiegels siehe Bd. I S. 30 und Fresenius, Zeitschr. 1892, S. 537 u. f.)

Bei Gegenwart von $SnCl_4$ soll sich mit dem As_2S_5 eine zinnhaltige Verbindung abscheiden, die in Salzsäure ganz unlöslich ist.

Als Bestimmungsmethode wurde das vorstehende Verfahren zuerst von Le Roy W. Mc Cay publicirt[2]).

As_2S_3 und As_2S_5 können auf dem Filter durch Uebergiessen mit einer erwärmten Mischung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gelöst werden; aus der abgekühlten Lösung fällt man die Arsensäure wie gewöhnlich durch Zusatz von Magnesiamischung, Ammoniak und Alkohol. Leider ist nur selten wässriges H_2O_2 käuflich zu erhalten, welches die nothwendige Reinheit besitzt; gewöhnlich ist es durch Phosphorsäure, Thonerde etc. verunreinigt.

c) ***Als Ammoniummagnesiumarsenat*** wird das Arsen sehr häufig abgeschieden und (bei Gegenwart von Weinsäure) auch von Antimon und Zinn geschieden. Man löst die S-Verbindungen des Arsens, Antimons

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1893, S. 45 u. f.

[2]) Ztschr. f. analyt. Chemie 26, S. 635.

und Zinns durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure und $KClO_3$ (As_2S_3 und As_2S_5 werden mit rauchender HNO_3 behandelt) und steigert die Temperatur nicht so weit, dass der ungelöst bleibende, beinahe weisse Schwefel schmilzt. Wenn Sb und Sn zugegen sind, setzt man etwas Weinsäure zu der Lösung, verdünnt etwas, filtrirt durch ein kleines Filter in ein Becherglas und wäscht das Filter mit wenig Wasser aus. Dann setzt man eine hinreichende Menge Magnesiasolution hinzu (bereitet durch Auflösen von 110 Theilen krystallisirtem Chlormagnesium und 140 Theilen Salmiak in 1300 Theilen Wasser und 700 Theilen koncentrirtem Ammoniak), übersättigt stark mit Ammoniak, setzt $^1/_4$ des Volumens absoluten Alkohol zu, rührt um und lässt bedeckt 48 Stunden unter einer Glasglocke stehen. Auf Kosten der Genauigkeit, aber ohne bedeutenden Fehler kann man schon nach 6—12 Stunden abfiltriren und mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Ammoniak mit 2 Volumen Wasser und 1 Volumen Alkohol auswaschen. Von dem im Luftbade getrockneten Filter bringt man die Substanz so weit wie möglich herunter auf Glanzpapier, setzt das Filter wieder in den Trichter, übergiesst es mit heisser verdünnter HNO_3, dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel ab, bringt die Substanz in den Tiegel, legt den Deckel auf und erhitzt zur Verflüchtigung von Ammoniak und Wasser bei langsam bis zur dunklen Rothgluth steigender Temperatur; dann nimmt man den Deckel ab, erhitzt zum Glühen, zuletzt über einem „Blaubrenner" oder Bunsenbrenner mit grosser Flamme. (Wenn der Tiegel mit aufgelegtem Deckel geglüht wird, kann eine sehr starke Arsenverflüchtigung, veranlasst durch die reducirenden Verbrennungsgase, stattfinden!) Der noch über 100° heisse Tiegel wird in einen Schwefelsäureexsikkator gestellt und nach einer halben Stunde bedeckt gewogen.

$$Mg_2As_2O_7 \times 0{,}48387 = \text{Arsen}.$$

d) ***Bestimmung als Silberarsenat***, Ag_3AsO_4. Versetzt man eine chlorfreie Lösung von Arsensäure nach dem annähernden Neutralisiren mit Ammoniak mit einer $AgNO_3$-Lösung und neutralisirt dann genau mit Ammoniak, so erhält man einen chokoladenbraunen Niederschlag von Ag_3AsO_4, der sich beim Erwärmen der Lösung gut absetzt. Man sammelt das eventuell durch Dekantiren ausgewaschene Arsenat auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° bis zum constanten Gewicht und wägt.

$$Ag_3AsO_4 \times 0{,}16199 = \text{Arsen}.$$

Auch durch Ansammeln des Arsenats in einem gewogenen Tiegel, Abdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes im Luftbade kann sein Gewicht ermittelt werden; noch schneller ergiebt sich der Arsengehalt, wenn man das ausgewaschene Silberarsenat in verdünnter

Salpetersäure löst, zu der verdünnten Lösung etwas Ferrisulfat zusetzt und das gelöste Silber durch Titration mit einer auf Silber gestellten Rhodanammoniumlösung (Volhard's Methode, siehe „Silber") bestimmt.

$$Ag \times 0{,}2316 = As. \quad — \quad Ag \times 0{,}3057 = As_2O_3.$$

Man nimmt einen reichlichen Ueberschuss von $AgNO_3$-Lösung und prüft das Filtrat vom Ag_3AsO_4 durch Zusatz einiger Tropfen von verdünntem Ammoniak, wodurch keine neue braune Trübung von Ag_3AsO_4 entstehen darf. (In der schwach überneutralisirten Lösung fällt kein Ag_2O aus, weil kleine Mengen davon, nach Le Roy W. Mc Cay, in der NH_4NO_3-haltigen Lösung löslich sind.)

Wegen des hohen Molekulargewichtes und des geringen As-Gehaltes des Ag_3AsO_4 lässt Finkener kleine Mengen von Ammoniummagnesiumarsenat nach dem Trocknen in verdünnter HNO_3 lösen, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel abdampfen, $AgNO_3$ im Ueberschuss zusetzen und mehrfach mit je 10—20 ccm Wasser abdampfen, bis beim erneuten Zusatze von Wasser zum Abdampfungsrückstande keine Neubildung von Arsenat (bez. kein Dunklerwerden des vorhandenen Ag_3AsO_4) mehr beobachtet wird; dann wird durch Dekantiren mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Eine etwaige Verunreinigung des Arsenats durch AgCl giebt sich beim Auflösen des gewogenen Ag_3AsO_4 in schwacher HNO_3 zu erkennen; man würde entweder das AgCl auf einem kleinen Filter sammeln, als Ag wägen und von dem Gewichte des unreinen Arsenats in Abzug bringen, oder, wie oben, die salpetersaure Lösung des Arsenats titriren.

Anmerkung. Ein Chlorgehalt der betreffenden Lösung kann vorher, vor der Neutralisation mit Ammoniak, durch Zusatz von $AgNO_3$-Lösung konstatirt und das entstandene AgCl abfiltrirt werden. — H_2SO_4-haltige Lösungen müssen wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats verdünnt werden.

e) ***Bestimmung als As_2O_5*** nach Helge Bäckström[1]). Schwefelarsen wird durch Erwärmen mit rauchender HNO_3 in H_2SO_4 und H_3AsO_4 übergeführt, die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft, die H_2SO_4 durch vorsichtiges Erhitzen (z. B. über dem Finkener-Thurme) verjagt und die zurückbleibende As_2O_5 bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, wobei sie noch nicht in As_2O_3 übergeht. Der heisse Tiegel wird in einen Exsikkator neben P_2O_5 gestellt und späterhin schnell und bedeckt gewogen. Nach dem Wägen löst man die As_2O_5 in Salzsäure und Wasser auf und prüft durch $BaCl_2$ auf einen Rückhalt an H_2SO_4.

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1892, S. 663 u. f.

Die Schwierigkeit der Methode liegt in dem richtigen Treffen des Temperaturgrades, bei dem alle H_2SO_4 ausgetrieben ist und noch keine Reduktion der As_2O_5 zu As_2O_3 stattfindet; trotzdem dürfte die Methode für technische Bestimmungen, z. B. des Arsengehalts in gelbem und rothem Arsenikglas (Mischungen von Schwefelarsen mit arseniger Säure) ganz brauchbar sein.

2. Maassanalytische Methoden.

a) Für arsenige Säure. Die beste Methode ist die von Fr. Mohr, bestehend in einer Oxydation der durch $NaHCO_3$ alkalisch gemachten Lösung durch Jod bei Gegenwart von Stärkelösung als Indikator:

$$As_2O_3 + 2H_2O + 4J = As_2O_5 + 4HJ.$$

(Zinnoxydul und antimonige Säure dürfen nicht zugegen sein; ihre mit Seignettesalz versetzte und dann mit $NaHCO_3$ alkalisch gemachte Lösung kann ebenfalls mit Jodlösung titrirt werden.)

Man benutzt eine Jodlösung, welche im Liter 5 g reines Jod und 8 g Jodkalium enthält. Zur Titerstellung benutzt man eine Lösung von arseniger Säure, die man durch Auflösen von 4,95 g As_2O_3 in 300 ccm einer kaltgesättigten Lösung von $NaHCO_3$ durch gelindes Erwärmen (30—40° C.), Abkühlen, Eingiessen in einen Literkolben, Verdünnen, Auflösen von 20 g $NaHCO_3$ in der Kälte und Auffüllen bis zur Marke hergestellt hat. Von dieser As_2O_3-Lösung werden 10 ccm mit 150 ccm Wasser verdünnt, frische Stärkelösung zugesetzt und mit der Jodlösung (Glashahnbürette) bis zum Eintritte der Blaufärbung titrirt.

1 Gew.-Th. Jod entspricht 0,38976 Gew.-Thln. As_2O_3.

Die zu titrirende Lösung (z. B. von Giftmehl oder Flugstaub etc.) enthält zweckmässig 0,1 g As_2O_3; sie wird mit Sodalösung neutralisirt, dann mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von $NaHCO_3$ (hergestellt aus dem käuflichen, durch Abspülen mit Wasser von anhaftender Soda befreiten Salz) versetzt, Stärkelösung zugefügt und titrirt. Alkalische Lösungen werden vorher mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit $NaHCO_3$-Lösung versetzt u. s. w.

Lösungen von Arsensäure werden zur Austreibung der HNO_3 mit etwas H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand mit einem grossen Ueberschusse gesättigter wässriger schwefliger Säure aufgenommen, gelinde erwärmt, die SO_2 im Kolben vollständig fortgekocht, die Lösung abgekühlt, neutralisirt u. s. w. wie oben.

b) Für Arsensäure. Die empfehlenswertheste Methode (von Baedeker und Brügelmann) beruht auf der Fällung der Arsensäure durch eine Lösung von Uranylacetat oder Uranylnitrat ($UO_2(NO_3)_2+6H_2O$) unter Ermittelung des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe mit Ferrocyankaliumlösung.

Die Uranlösung soll im Liter ca. 20 g Uranoxyd enthalten. Zur Titerstellung löst man eine abgewogene Menge (etwa 0,2 g) As_2O_3 im Kolben in starker Salpetersäure unter Kochen auf, dampft ein, löst den Rückstand in Wasser, neutralisirt mit Natronlauge oder Ammoniak, macht stark essigsauer, lässt Uranlösung zu der kalten Lösung fliessen, bis der grösste Theil der As_2O_3 gefällt ist, erhitzt einige Minuten zum Kochen und titrirt dann mit Uranlösung weiter, bis eben eine röthlichbraune Färbung mit den Tropfen von Ferrocyankaliumlösung auf der Porzellanplatte eintritt. (Da für diese Titerstellung Vorproben nothwendig sind, thut man gut, sich eine grössere Quantität von As_2O_5 oder Natriumarsenatlösung herzustellen; bei der Vorprobe werden immer je 2—5 ccm Uranlösung zugesetzt und dann mit Ferrocyankaliumlösung probirt.)

Specielle Methoden.

1. Für Erze, Speisen, Abbrände etc.

a) Man löst 1 g der sehr fein gepulverten Substanz in Königswasser oder in HNO_3 und Weinsäure, verdünnt die Lösung, fällt durch Einleiten von H_2S, extrahirt den Niederschlag mit heisser K_2S-Lösung, fällt aus der erhaltenen Lösung die S-Verbindungen von As (Sb u. Sn?) mit verdünnter H_2SO_4, behandelt mit Salzsäure und $KClO_3$, fällt aus der mit Weinsäure versetzten, verdünnten Lösung das Arsen durch Magnesiasolution (siehe 1 c), Ammoniak und Alkohol und wägt schliesslich als $Mg_2As_2O_7$. Aus dem Filtrate lässt sich Antimon und Zinn bestimmen, wie unter „Weissmetallanalyse" beschrieben ist.

b) Verfahren der Freiberger Hüttenwerke von F. Reich und Th. Richter für rohe und geröstete Erze: 0,5—1 g Substanz wird in einem geräumigen Porzellantiegel mit HNO_3 (1,2 sp. G.) übergossen, ein Uhrglas aufgelegt, auf dem Sandbade erhitzt, nach der Zersetzung das Uhrglas abgenommen und der Tiegelinhalt auf dem Sandbade eingedampft. Dann setzt man das 3 fache Gewicht reine (chlorfreie) entwässerte Soda und ebensoviel Salpeter hinzu und erhitzt über dem Brenner oder sehr bequem in der Muffel bis zum ruhigen Fliessen der Schmelze. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung mit HNO_3 neutralisirt, die CO_2 durch Erwärmen ausgetrieben, Silbernitratlösung zugesetzt, mit Ammoniak im ganz kleinen Ueberschusse versetzt und dadurch die Arsensäure (nach Methode 1 d) als Ag_3AsO_4 gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird vom Filter gebracht, das Filter auf einem Ansiedescherben verascht, die Substanz und etwa 10—20 g Probirblei zugesetzt, angesotten und der erhaltene Werkbleikönig auf der Kapelle abgetrieben (siehe „Silber", Ansiedeprobe). Aus dem Gewicht des erhaltenen Silberkornes ergiebt sich das in der Ein-

wage enthaltene Arsen. 100 Th. Silber entsprechen 23,16 Th. Arsen bez. 30,57 Th. As_2O_3.

Pearce kocht die mit HNO_3 angesäuerte wässrige Lösung der Schmelze, neutralisirt nach der Abkühlung mit Ammoniak, filtrirt etwa ausgefallene Thonerdeverbindungen ab, fällt nach 1 d, löst das Ag_3AsO_4 in verdünnter HNO_3 und titrirt das Silber nach Volhard.

Rohe Erze können auch mit dem 10 fachen Gewichte der Mischung gleicher Theile Soda und Salpeter gemischt und mit einer starken Lage davon bedeckt geschmolzen werden.

c) Schmelzen des Erzpulvers mit dem 6 fachen Gewichte der Mischung gleicher Theile Soda und Schwefel, Auslaugen der Schmelze mit heissem Wasser u. s. w. wird seltener ausgeführt, gewöhnlich nur, wenn Blei, Kupfer bez. Antimon und Zinn in der Probe ausser Arsen bestimmt werden sollen.

d) Abbrände werden nach einer der vorstehenden Methoden untersucht, oder zweckmässiger, aus ihrer Lösung in Königswasser nach dem Eindampfen durch Zusatz von Eisenchlorür, rauchender Salzsäure und Abdestilliren, alles Arsen als Chlorür (siehe S. 225) verflüchtigt und in dem Destillate das Arsen als As_2S_3 (analytische Methode 1 a) bestimmt, oder nach Fr. Mohr (maassanalytische Methode 2 a) titrirt.

e) Maassanalytische Bestimmung des Arsens in Erzen etc. nach F. W. Boam[1]). 1—1,5 g der feingepulverten Substanz wird mit 20—25 ccm starker HNO_3 erhitzt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 30 ccm starker Natronlauge (30 %-ig) übergossen, einige Minuten gekocht, etwas Wasser zugesetzt, filtrirt und das Filtrat zu 250 ccm verdünnt. 25 ccm dieser Lösung werden mit 50%-iger Essigsäure, in der 10% Natriumacetat gelöst sind, angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit Uranacetatlösung (maassanalytische Methode 2 b) titrirt. Boam benutzt eine Uranlösung, von der 1 ccm 0,00125 g Arsen entspricht, hergestellt durch Auflösen von 17,1 g reinem Uranylacetat in 15 ccm starker Essigsäure und Wasser und Auffüllen der Lösung zu 2 Litern.

Die Methode ist für alle durch HNO_3 zersetzbaren Erze (Ausnahmen sind Verf. nicht bekannt) anwendbar; etwa entstandenes Ferriarsenat wird durch Kochen mit einem stärkeren Ueberschusse von Natronlauge vollständig zersetzt.

2. Für Arsen oder Fliegenstein. Dieses Hüttenprodukt kann durch, bei der Sublimation mitgerissene, Arsenkiespartikelchen verunreinigt sein. Spuren von Schwefel weist man durch Lösen in Königswasser, Abdampfen, wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure und Fällung

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1891, S. 618.

der heissen und verdünnten salzsauren Lösung durch $BaCl_2$-Lösung nach. Eisen findet man als wägbares FeS, wenn man einige g der Probe, mit dem gleichen Gewichte Schwefel gemischt, im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome allmählich bis zum starken Glühen erhitzt und den Tiegel im H-Strome erkalten lässt.

Ein Silbergehalt im natürlichen, gediegenen Arsen wird durch die Ansiedeprobe und Kupellation (siehe „Silber") bestimmt.

3. Für rohe arsenige Säure (Giftmehl) und Flugstaub. Etwa 0,5 g Substanz wird im Kolben durch fortgesetztes Kochen in überschüssiger Kalilauge gelöst, die gewöhnlich durch Russ, Sand, Eisenoxyd etc. getrübte Lösung wird nach dem Abkühlen zu annähernd 100 ccm verdünnt und durch tropfenweise zugesetzte Salzsäure ganz schwach angesäuert. Dann setzt man 50 ccm einer kaltgesättigten Lösung von reinem $NaHCO_3$ hinzu, verdünnt zu 500 ccm, entnimmt davon 25 ccm und titrirt die arsenige Säure nach dem Verfahren von Fr. Mohr (maassanalytische Methode 2 a S. 298).

Das Arsenmehl des Handels ist nahezu reine As_2O_3, meist nur durch eine minimale Menge Flugasche (von der Feuerung des Röstofens) und durch Spuren von Schwefelarsen verunreinigt. Beide erkennt man bei der Auflösung in heisser Salzsäure, wobei Schwefelarsen sich in Flocken abscheidet. Beim vorsichtigen Sublimiren aus einer Porzellanschale giebt S-haltiges Arsenmehl im Anfange einen röthlich gefärbten Anflug auf der als Deckel benutzten Schale.

Weisses Arsenikglas ist nahezu chemisch reine As_2O_3.

4. Für künstlich hergestelltes Realgar (rothes Arsenglas) ***und Auripigment*** (gelbes Arsenglas). Diese entsprechen in ihrer Zusammensetzung den natürlichen S-Verbindungen (AsS bez. As_2S_3) nur annähernd, namentlich das gelbe Arsenglas enthält viel arsenige Säure. Verunreinigungen (Erzpartikel etc.) bleiben beim Kochen der feingepulverten Substanzen mit Kalilauge und Schwefel ungelöst zurück. Zur Schwefelbestimmung löst man 0,1—0,2 g Substanz in Königswasser und behandelt die Lösung weiter, wie unter „2", Arsen, beschrieben wurde. Zur Arsenbestimmung kocht man eine kleine Einwage mit starker Salpetersäure ein, löst den Rückstand in Wasser, fällt die As_2O_5 durch Magnesiasolution (gewichtsanalytische Methode c), oder titrirt sie mit Uranlösung (maassanalytische Methode b). Erdige Verunreinigungen bleiben bei der Verflüchtigung einiger g im Glühschälchen zurück.

5. Aus Fuchsin, Fuchsinrückständen und arsenverdächtigen Farben destillirt man das Arsen als $AsCl_3$ ab, indem man eine Mischung der Substanz mit Eisenvitriol und viel Kochsalz in einem sehr geräumigen

[1]) Chemiker-Ztg. 1891 No. 18. — Berg- und Httnm.-Zeitung 1891, S. 186.

Kolben mit reiner (arsenfreier) H_2SO_4 übergiesst, den Kolben auf dem Sandbade erwärmt und die Dämpfe durch eine gut gekühlte Kühlschlange verdichtet. (Von den sehr arsenreichen Fuchsinrückständen genügt eine kleine Einwage.) In dem Destillate bestimmt man das Arsen als As_2S_3 (gewichtsanalytische Methode a), oder man titrirt nach dem Verfahren von Mohr (maassanalytische Methode a).

6. Für rohe Salzsäure und Schwefelsäure des Handels. (Vgl. ausführlicher Bd. I S. 327 u. 359.) Arsenhaltige Säuren entwickeln bei der Benutzung zum Abbeizen von Eisen, bei der Herstellung von Wasserstoff, der Fabrikation von Chlorzink aus Zinkaschen u. s. w. entsprechende Mengen des furchtbar giftigen Arsenwasserstoffs und verursachen häufig schwere Erkrankungen und Todesfälle. Prauss[1]) fand im russischen Handel enorm stark verunreinigte Säuren, Schwefelsäure mit bis zu 120 g Arsen in 100 kg und Salzsäure, die bis zu 520 g Arsen in 100 kg enthielt! Zur Bestimmung des Arsengehaltes entwickelt P. mittels arsenfreien Zinks und der zu untersuchenden (verdünnten) Säure mit Arsenwasserstoff beladenen Wasserstoff, leitet das Gas durch eine Reihe von Waschflaschen, die mit einer gemessenen Menge titrirter neutraler Silberlösung beschickt sind, und titrirt nach dem Versuche das noch in Lösung befindliche Silber im Filtrate vom ausgeschiedenen Metalle mit Rhodanammoniumlösung (nach Volhard) zurück.

Die Umsetzung von AsH_3 mit $AgNO_3$ ist folgende:

$$12\,AgNO_3 + 3\,H_2O + 2\,AsH_3 = 12\,Ag + 12\,HNO_3 + As_2O_3.$$

Prauss erhielt nach seinem Verfahren für technische Zwecke hinreichend genaue Resultate, z. B. 0,10 % statt 0,12 % durch Gewichtsanalyse.

Natürlich kann man auch das Arsen durch längeres Einleiten von reinem H_2S (aus CaS oder Na_2S und reiner Salzsäure bezw. Schwefelsäure entwickelt) aus den verdünnten nnd mässig erwärmten Säuren als Schwefelarsen ausfällen und genau bestimmen.

7. Schrot (Hagel, Arsenblei) siehe unter „Blei“ S. 269.

Arsennachweis.

In vielen Erzen und Hüttenprodukten ist Arsen in erheblicher Menge enthalten und leicht durch Löthrohrversuche nachzuweisen, nämlich durch das Auftreten eines knoblauchähnlichen Geruchs beim Erhitzen der Probe durch die Löthrohrflamme auf der Kohle und durch die Bildung des metallisch glänzenden, schwarzbraunen Arsenspiegels beim Schmelzen der mit Soda und Cyankalium gemischten Substanz im einseitig geschlossenen Glasröhrchen. Viel schärfer sind die Proben auf nassem Wege, namentlich die bekannte Marsh'sche Probe, für deren Ausführung man nur vollkommen reine, besonders geprüfte Reagen-

tien benutzen darf. Hierbei ist zu beachten, dass Glasgefässe manchmal aus arsenhaltigem Glase hergestellt sind. Warren[1]) empfiehlt für die Benutzung im Marsh'schen Apparate an Stelle von Zink das stets arsenfreie Magnesium zu verwenden.

Die auf Arsen zu prüfende Substanz wird zweckmässig in gelinder Wärme mit reiner 25 %iger Salzsäure und etwas $KClO_3$ digerirt, die erhaltene Lösung in einen vereinfachten March'schen Apparat (siehe Bronzeanalyse, Prüfung der unreinen Zinnsäure, S. 241) gebracht, darin mit reinem Zink Wasserstoff entwickelt, derselbe angezündet und eine Porzellanplatte in die Flamme gehalten. Die schwarzbraunen, glänzenden Arsenflecken verschwinden sofort beim Betupfen mit Eau de Javelle. Zur Unterscheidung von Antimonflecken löst G. Denigés[2]) die Flecken in einigen Tropfen Salpetersäure, erwärmt die Lösung und setzt dann 4—5 Tropfen der nach seiner Angabe bereiteten Molybdänsäurelösung hinzu. Bei Gegenwart von $^1/_{100}$—$^1/_{50}$ mg Arsen bildet sich sofort etwas gelbes Ammonium-Arsen-Molybdat, dessen reguläre Krystalle unter dem Mikroskope ein sehr charakteristisches Aussehen besitzen. Man beobachtet sie am besten im Polarisationsmikroskope bei gekreuzten Nicols.

Bringt man in eine salzsaure Antimon- und Arsenlösung reines Eisen (elektrolytisch abgeschiedenes oder aus ganz reinem Fe_2O_3 durch H reducirtes), so entwickelt sich nur Arsenwasserstoff, das Antimon wird quantitativ als solches zusammen mit einer erheblichen Menge Arsen in der Lösung abgeschieden. Joh. Thiele[3]) benutzt dieses Verhalten zum Nachweis geringer Mengen Arsen neben viel Antimon. Während in einer Arsenlösung sich durch AsH_3-Entwickelung mittels reinen Eisens 0,1—0,15 mg Arsen nachweisen lassen, wird die Reaktion sehr viel empfindlicher, wenn man in den Apparat allmählich 2—3 ccm einer koncentrirten Lösung von Antimonoxychlorid in Salzsäure von 1,124 spec. Gew. einfliessen lässt. (Zur qualitativen Prüfung pharmaceutischer Antimonpräparate auf einen Arsengehalt scheint dieses Verfahren besonders geeignet zu sein.) Schwedische Handelschemiker[4]) untersuchen (nach einer Vereinbarung) mit Wasserfarben bedruckte oder bemalte Tapeten, Jalousien etc., indem sie ein 200 qcm grosses Stück des betr. Stoffes zerschnitten in einem Kolben von 300 ccm Inhalt nach dem Zusatze von 2 g arsenfreiem Eisenvitriol mit 50—80 ccm reiner Salzsäure (1,18—1,19 spec. Gew.) übergiessen und das Arsen als

[1]) Chemical News 60, 187.
[2]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1891, S. 263.
[3]) Liebig's Ann. d. Chemie 265, 55.
[4]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1895 S. 88.

$As Cl_3$ abdestilliren. Das aus dem Destillate erhaltene $As_2 S_3$ wird in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit 0,02 g $Na_2 CO_3$ auf einem Uhrglase verdunstet, der Rückstand mit 0,3 g einer Mischung von $Na_2 CO_3$ und K Cy zusammengerieben, die Mischung in eine Kugelröhre (Durchmesser der Kugel 2 cm) gebracht, durch Erhitzen der Kugel daraus Arsen im Kohlensäurestrome verflüchtigt und in dem direkt an die Kugel sich anschliessenden Röhrchen (von 1,5—2 m lichter Weite) als Arsenspiegel verdichtet. Wenn so ein theilweiser undurchsichtiger Arsenspiegel erhalten wird, darf die betr. Waare[1]) nicht in den Verkehr gebracht werden.

Antimon.

Das Metall (Regulus), die geschmolzene Schwefelverbindung $Sb_2 S_3$ (Antimonium crudum) und die zahlreichen Antimonpräparate werden fast ausschliesslich aus dem häufigst vorkommenden Antimonerze, dem Antimonit (Grauspiessglanzerz, Antimonglanz), $Sb_2 S_3$, mit 71,7 % Antimon gewonnen bezw. dargestellt. Als eigentliche Antimonerze sind noch zu erwähnen: die Antimonblüthe (Valentinit und Senarmontit), $Sb_2 O_3$ und der Antimonocker (Cervantit $Sb_2 O_3$, $Sb_2 O_5$ und Stiblith $Sb_2 O_3$, $Sb_2 O_5 + 2 H_2 O$). Aus antimonhaltigen Blei- und Kupfererzen wird im Hüttenbetriebe Hartblei (Antimonblei) in grossen Quantitäten erzeugt: es kommt mit sehr verschiedenen Gehalten an Antimon (bis zu 30 %) in den Handel.

Häufiger untersucht werden: Erze, metallisches Antimon, Hartblei und andere antimonreiche Legirungen (Weissmetalle etc.). — Die dokimastischen Proben für Erze (siehe Kerl's Probirbücher) sind recht ungenau, stehen aber auf den Hüttenwerken vielfach als Betriebsproben in Anwendung. Von den gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden ist namentlich die Bestimmung des Antimons als $Sb O_2$ und die elektrolytische Fällung als Metall aus Sulfosalzlösungen zu empfehlen; es existiren auch einige für die Praxis geeignete Titrirmethoden.

Bestimmungsmethoden.

1. Bestimmung als $Sb O_2$ (antimonige Säure). Das durch Ausfällung mittels $H_2 S$ oder durch Ansäuern von Sulfosalzlösungen erhaltene Schwefelantimon wird zweckmässig mit starker $H NO_3$ oxydirt.

[1]) Nach schwedischem Gesetz.

der Säureüberschuss durch Abdampfen entfernt, die H_2SO_4 vorsichtig verjagt und der Rückstand stark geglüht und als SbO_2 gewogen. $SbO_2 \times 0{,}79221 = $ Antimon.

Einige mg Sb_2S_3 löst man in erwärmtem Schwefelammonium, dampft die Lösung in einem geräumigen, gewogenen Porzellantiegel ab und oxydirt dann den Rückstand mit starker HNO_3. Grössere Mengen von gefälltem Sb_2S_3 und Schwefel bringt man vom Filter in eine geräumige Schale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, bedeckt die Schale und oxydirt mit starker HNO_3; hierbei wird sogar fast aller Schwefel momentan oxydirt. Nach kurzem Erwärmen wird der Schaleninhalt in einen gewogenen Tiegel gespült, abgedampft u. s. w. wie oben. (Siehe auch „Weissmetallanalyse" S. 289.)

*2. **Elektrolytische Bestimmung.*** (Siehe „Hartbleianalyse" S. 265.) Nach Classen[1]) gelingt die Abscheidung des Metalls am besten aus einer Lösung des Sb_2S_3 in einem grossen Ueberschusse von koncentrirter Natriummonosulfidlösung; bei einem Gehalte der Lösung von 50—70 % einer kaltgesättigten Na_2S-Lösung arbeitet man mit einem Strome von 1—2 Ampère, dessen Spannung zwischen 1,5 und 3 Volt schwanken kann. Durch Erwärmen der Lösung auf 60—80° C. wird die Ausfällung (in einer mattirten Platinschale) so beschleunigt, dass 0,3—0,4 g Antimon in $1\frac{1}{2}$—2 Stunden vollständig abgeschieden werden. Bei der Ausfällung in der Wärme muss die Schale ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Durch den gewöhnlichen Gang der Analyse von Erzen etc., durch Schmelzen mit Soda und Schwefel, oder durch Behandlung des H_2S-Niederschlages mit Schwefelnatrium- oder Schwefelkaliumlösung erhält man Antimonlösungen, die nach der Zerstörung der Polysulfide durch vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und reichlichem Zusatz von kaltgesättigter und reiner Na_2S-Lösung sofort elektrolysirt werden können. Arsen wird dem H_2S-Niederschlage zweckmässig vorher durch eine gesättigte Ammoniumkarbonatlösung entzogen, Zinn kann zugegen sein und wird aus der koncentrirten Sulfosalzlösung nicht durch den Strom gefällt. Man kann es nach der Ausfällung des Antimons durch Ansäuern der verdünnten Lösung mit H_2SO_4 als SnS_2 niederschlagen, dieses in SnO_2 überführen und als solches wägen.

*3. **Titration des Antimonoxyds*** mit Jodlösung nach Fr. Mohr. Die Oxydation vollzieht sich in schwach alkalischer Lösung nach folgender Gleichung:

$$Sb_2O_3 + 4\,J + 2\,Na_2O = Sb_2O_5 + 4\,NaJ.$$

---

[1]) Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse. IV. Aufl. S. 191.
B. Neumann, Die Elektrolyse als Hülfsmittel in der analytischen Chemie. S. 33.

Nach Fresenius wird eine etwa 0,1 g Antimonoxyd enthaltende, mit Weinsäure und Wasser hergestellte Lösung mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, mit 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von $NaHCO_3$ und etwas Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung (J in KJ) von bekanntem Gehalte bis zur Blaufärbung titrirt. Finkener setzt Jodlösung im geringen Ueberschusse hinzu und titrirt mit einer auf die Jodlösung gestellten Natriumthiosulfatlösung zurück, also bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

1 Gew.-Th. Jod entspricht 0,5669 Gew.-Th. Sb_2O_3 oder 0,4737 Gew.-Th. Antimon.

4. Titration des Antimonoxyds und der Antimonsäure nach F. A. Gooch und H. W. Gruener[1]). Das Antimonoxyd wird wie oben mit einer Jodlösung titrirt, die auf eine Brechweinsteinlösung gestellt ist. In einem besonderen Theile der Lösung reducirt man nach dem Ansäuern mit etwas H_2SO_4 die Antimonsäure durch HJ (Kochen der mit KJ versetzten Lösung) entfärbt durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten wässrigen Lösung von SO_2, kühlt ab, neutralisirt u. s. w. und findet so den ganzen Antimongehalt.

5. Titration des aus Schwefelantimon entwickelten Schwefelwasserstoffs nach R. Schneider[2]). Sb_2S_3 und Sb_2S_5 geben beim Kochen mit Salzsäure $3H_2S$; aus Sb_2S_5 scheiden sich hierbei 2 S ab. Leitet man den entwickelten H_2S in, mit sehr viel Wasser verdünnte, überschüssige und abgemessene Jodlösung (die sich in einer geräumigen Retorte befindet), so scheidet sich nach der Gleichung $H_2S + J_2 = 2HJ + S$ Schwefel ab und der Jodüberschuss kann mit einer, auf die Jodlösung gestellten Lösung von Natriumthiosulfat, zurücktitrirt werden. Hierbei wird die Stärkelösung erst zugesetzt, wenn die Lösung weingelb geworden ist. Sb_2S_3 giebt $3H_2S$, der zur Oxydation 6 J erfordert. 1 Gew.-Th. verbrauchtes Jod entspricht daher 0,31647 Gew.-Th. Antimon.

Zur Ausführung bringt man das Filter mit dem Schwefelantimon (dem Schwefelarsen beigemischt sein kann) in einen Kolben mit weitem Hals, lässt durch das Trichterrohr 25 %ige Salzsäure einfliessen, taucht das lange Entwickelungsrohr in den Bauch der mit verdünnter Jodlösung gefüllten und umgekehrt auf einen Strohkranz gelegten Retorte, erhitzt den Kolben, lässt die Flüssigkeit 10 Minuten sieden und zieht das Entwicklungsrohr während des Siedens aus der Jodlösung. Dann kühlt man die Vorlage (Retorte) unter der Wasserleitung ab, spült die Jodlösung in ein grosses Becherglas und titrirt den Jodüberschuss zurück. (Zur Kontrole kann die Antimonlösung aus dem Kolben nach dem Zusatze

[1]) American Journal of science, 1891, S. 213—220.

[2]) Poggend. Ann. 110, S. 634. — Fresenius Quant.-Analyse Bd. 1, S. 360.

von Weinsäure, Verdünnen und Filtriren nach dem Verfahren von Mohr (No. 3 S. 305) titrirt werden.) Da der Schwefelantimonniederschlag in den meisten Fällen etwas chlorhaltig ist, giebt diese Methode keine ganz genauen Resultate, für technische Bestimmungen kann sie indessen angewendet werden.

Trennung von Antimon, Arsen und Zinn.

Die besten Trennungsmethoden sind unter „Hartbleianalyse" S. 264 und „Weissmetallanalyse" S. 285 ausführlich beschrieben. Arsen und Antimon trennt man, indem man die Lösung der Schwefelmetalle in Salzsäure und $KClO_3$ nach dem Zusatze von Weinsäure verdünnt, filtrirt, mit Ammoniak stark übersättigt und die Arsensäure durch Magnesiasolution fällt u. s. w. Wenig Arsen kann dem Gemische der Schwefelmetalle durch eine gesättigte Ammoniumkarbonatlösung (zugekorkter Trichter) entzogen werden. Zinn und Antimon trennt man am besten durch Eisen, löst das met. Antimon wieder und bestimmt es schliesslich als SbO_2 — oder man fällt das Antimon elektrolytisch aus der Sulfosalzlösung (siehe Methode 2) als Metall und aus der vom Antimon befreiten Lösung das Zinn als Sulfid u. s. w. Ist Arsen und Zinn neben Antimon vorhanden, so wird am besten zunächst das Arsen aus der sehr stark salzsauren Lösung in der Kälte durch H_2S als As_2S_5 gefällt, durch ein Asbestfilter abfiltrirt, das Filtrat mit Bromwasser im kleinen Ueberschusse oxydirt, etwas verdünnt, das Antimon durch reines Eisen gefällt u. s. w.

Hampe[1]) trennt in folgender Weise: Nachdem das Arsen aus der mit ziemlich viel Weinsäure versetzten Lösung als $Mg\text{-}NH_4$-Arsenat abgeschieden ist, wird das Filtrat angesäuert, H_2S eingeleitet, die Sulfide von Zinn und Antimon in frisch bereiteter Na_2S-Lösung aufgelöst und die koncentrirte, kalte Lösung der Sulfosalze zur Oxydation derselben so lange mit kleinen Portionen von Natriumsuperoxyd versetzt, bis bei erneutem Zusatze Sauerstoff unter Aufschäumen entweicht. Zur vollständigen Abscheidung des entstandenen Natriumpyroantimonats wird nach dem Aufkochen und Abkühlen $^1/_3$ des Volumens an Alkohol vom spec. Gew. 0,833 zugegeben, nach 24stündigem Stehen filtrirt, der Niederschlag nach Rose's Vorschrift zuerst mit einer Mischung gleicher Volumina Wasser und Alkohol (0,83 spec. Gew.) und dann mit einer Mischung von 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Alkohol ausgewaschen; den Waschflüssigkeiten sind einige Tropfen Sodalösung zuzusetzen. Das Natriumpyroantimonat löst man in weinsäurehaltiger Salzsäure, fällt das Antimon durch H_2S und wägt es schliesslich als SbO_2. Aus dem Filtrate

[1]) Chemiker-Ztg. 1894, S. 1900.

vom Natriumpyroantimonat wird der Alkohol verflüchtigt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, H_2S eingeleitet und der Niederschlag von Zinnsulfid durch vorsichtiges Rösten in SnO_2 übergeführt, die zuletzt nach Zusatz eines Stückchens Ammoniumkarbonat stark geglüht wird.

Specielle Methoden.

1. Für Erze, Antimonium crudum und Schlacken.

a) Man schmilzt 0,5—1 g der feingepulverten Substanz mit dem 6fachen Gewichte der Mischung gleicher Theile Soda und Schwefel (oder dem 6fachen Gewichte bei 210° entwässerten Natriumthiosulfats) im bedeckten Porzellantiegel, bis kein Schwefel mehr entweicht, laugt die erkaltete Schmelze mit 40—50 ccm heissem Wasser aus, filtrirt in eine mattirte Classen'sche Schale, koncentrirt durch Eindampfen auf dem Wasserbade, zerstört die Polysulfide durch vorsichtigen Zusatz von H_2O_2 oder NaO (Superoxyd), bringt das Volumen der Flüssigkeit durch Zusatz von 60—70 ccm kaltgesättigter Na_2S-Lösung auf 150 ccm und elektrolysirt in der Wärme (siehe Methode 2). Enthält die Substanz Arsen in reichlicher Menge, dann oxydirt man die Sulfosalze in der wässrigen Lösung der Schmelze vollständig durch wiederholte kleine Zusätze von Natriumsuperoxyd (Arsen geht in Natriumarsenat über), digerirt nach dem Zusatze der grossen Quantität kaltgesättigter Na_2S-Lösung bis zur vollständigen Auflösung des Natriumpyroantimonats und elektrolysirt; Arsensäure wird hierbei nicht reducirt. Nach dem Wägen der Schale + Antimon wird sie abwechselnd mit starker Salpetersäure und heisser Kalilauge (oder mit HNO_3 und Weinsäure) erwärmt und so das Antimon entfernt.

Wenn elektrolytische Einrichtungen nicht vorhanden sind, fällt man die aus der Schmelze erhaltene Sulfosalzlösung durch Erwärmen mit überschüssiger verdünnter H_2SO_4, filtrirt, trennt, wenn nöthig, von Arsen und Zinn und bestimmt das Antimon schliesslich als SbO_2 (Methode 1). Zinn kommt kaum in Antimonerzen vor, Arsen sehr häufig im Antimonit.

Die in Säuren schwer löslichen oxydischen Erze werden ebenfalls durch Schmelzen mit Soda und Schwefel aufgeschlossen u. s. w.; das Verfahren von Carnot (Umwandlung der Oxyde in Schwefelantimon durch längeres Erhitzen derselben in einer Atmosphäre von getrocknetem H_2S bei 300° C.) hat keinen praktischen Werth.

b) Man löst das feingepulverte Erz oder das geschmolzene Schwefelantimon des Handels (Antimonium crudum) in Königswasser oder in Salzsäure und $KClO_3$, macht die Lösung mit Kalilauge alkalisch, setzt Na_2S-Lösung hinzu, erwärmt, bis alles Natriumpyroantimonat gelöst ist, filtrirt, macht den grossen Zusatz von Na_2S-Lösung und elektrolysirt mit 2 Ampère Stromstärke. Arsen fällt nicht aus, da es als Arsensäure

vorhanden ist. Natürlich kann man auch in diesem Falle den gewöhnlichen analytischen Weg einschlagen.

c) Schwefelbestimmung. Man schliesst einige dcg des Erzes im Chlorstrome auf (siehe „Weissmetallanalyse“ S. 285), vertreibt aus der mit Weinsäure und Salzsäure versetzten Flüssigkeit in der Vorlage das freie Chlor durch längeres Digeriren und Einleiten von CO_2, fällt Sb, As, Sn durch Schwefelwasserstoff (Finkener), filtrirt die S-Metalle ab, kocht aus dem Filtrate den H_2S fort und fällt die H_2SO_4 durch Chlorbaryumlösung in bekannter Weise.

2. Für metallisches Antimon (Regulus antimonii). Das Handelsantimon ist gewöhnlich durch Blei, Arsen, Kupfer, Eisen und wenig Schwefel verunreinigt, auch Wismuth, Nickel und Kobalt sind vereinzelt darin nachgewiesen worden. Die Farbe des reinen Metalls ist fast silberweiss, bleihaltiges Antimon ist mehr oder weniger bläulichweiss gefärbt und auf dem Bruche weniger grobkrystallinisch als das reine Metall. Im Handel gilt der sogenannte Antimonstern[1]) auf der Oberfläche der Barren oder Kuchen als besonderes Kennzeichen der Reinheit, derselbe bildet sich indessen auf reinem Metall nur dann, wenn es unter einer Schlackendecke und geschützt gegen Erschütterungen erstarrt.

Zur Analyse werden einige g des feingepulverten Metalls in HNO_3 und Weinsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, durch vorsichtigen Zusatz von verd. H_2S-Wasser (Finkener's Methode, siehe „Weissmetallanalyse“ S. 285) Cu, Pb und Fe gefällt, die S-Metalle abfiltrirt und darin die Metalle auf bekannte Weise bestimmt. Eine besondere Probe von mehreren g Gewicht wird zur Arsenbestimmung in Salzsäure und $KClO_3$ gelöst, das Chlor in gelinder Wärme abgedunstet, die Lösung abgekühlt, viel starke Salzsäure zugesetzt und durch längeres Einleiten von H_2S Arsen und Kupfer als Sulfide gefällt und durch ein Asbestfilter abfiltrirt (siehe „Weissmetallanalyse“ S. 286). Man extrahirt das Schwefelarsen mit Ammoniumkarbonatlösung, dampft ab, oxydirt mit starker HNO_3 und fällt die Arsensäure in bekannter Weise durch Magnesiasolution, wobei Kupfer in der ammoniakalischen Lösung bleibt.

Die Schwefelbestimmung wird nach „c“ ausgeführt.

Nach Kerl enthält Rohantimon aus Flammöfen 94,5—84 % Antimon, 3—10 % Eisen, 2—5 % Schwefel und 0,25—1 % Arsen; das in Schachtöfen aus oxydischen Erzen gewonnene Metall enthält 97,2 bis 95 % Antimon, 2,5—4 % Eisen, 0,2—0,75 % Schwefel und 0,1—0,25 % Arsen.

[1]) Ein mit Stern versehenes, ungarisches Antimon enthielt (nach Schnabel) folgende Verunreinigungen: Arsen 0,330 %, Eisen 0,052 %, Schwefel 0,720 %!

Neuere Analysen von Handelsantimon

(aus Muspratt's Chemie, IV. Aufl., Bd. 1, S. 1074).

	a	b	c	d	e	f	g	h
Sb	93,94	98,27	98,98	98,81	98,87	98,840	97,580	99,081
Cu	3,60	0,54	0,01	0,02	0,02	0,021	0,066	0,051
Fe	1,06	0,63	0,35	0,34	0,16	0,144	0,027	0,039
Co	—	—	—	—	—	0,013	0,033	Spur
Bi	—	0,36	—	—	—	—	—	—
Pb	0,73	Spur	0,34	0,34	0,73	0,410	0,440	0,538
As	0,67	-	0,09	0,36	0,09	1,008	1,705	0,036
S	—	—	0,23	0,12	0,11	0,064	0,149	0,254

a und b Regulus von den Hütten von Dinec & Sohn zu Liptau in Ungarn, c—e von der Werft in Wilhelmshaven von verschiedenen Lieferanten bezogen und von Himly analysirt, f, g und h aus Californien.

3. ***Für Antimonlegirungen.*** Die Untersuchungsmethoden sind unter „Hartbleianalyse" S. 264 u. f. und „Weismetallanalyse" S. 285 u. f. ausführlich beschrieben.

4. ***Für Antimonpräparate und Farben*** (Oxyde, Brechweinstein, Goldschwefel, Antimonzinnober etc.). Diese werden entweder gelöst, oder mit Soda und Schwefel aufgeschlossen und ihr Antimongehalt nach den Methoden 1—5 bestimmt.

Zink.

(Siehe auch Bd I, S. 256—259.)

Zur technischen Untersuchung gelangen: Rohe und geröstete Erze und Abgänge von der Erzaufbereitung, Handelszink, Zinkstaub oder Poussière, Hartzink oder Bodenzink von der Verzinkung des Eisens, Zinkkrätzen und Aschen, zinkische Ofenbrüche (Ofengalmei) von der Verhüttung zinkischer Blei-, Kupfer- und Eisenerze, Zinkweissrückstände und Flugstaub. Speciell auf den Zinkhütten untersucht man ausserdem noch das Rohzink oder Werkzink und die Rückstände von der Destillation des Zinks, die sogenannte Räumasche.

Die wichtigsten ***Zinkerze*** sind:

Die Zinkblende oder Blende, Zn S, im reinsten Zustande 67 % Zink enthaltend, ist fast immer durch Eisen (bis zu 18 %) verunreinigt und enthält Spuren bis 3 % Kadmium. Manche schwarze Blenden enthalten Mangan und Spuren von Zinn, seltener Spuren von Indium und Gallium. Häufige Begleiter der Blende sind: Pyrit, Bleiglanz, Kupferkies, Arsen- und Antimonerze.

Der Zinkspath oder edle Galmei, $ZnCO_3$, mit 52 % Zink, kommt selten in grossen Massen vor; gewöhnlich ist ein Theil des Zinks in dem Karbonate ersetzt durch Fe, Mn, Cd, Ca und Mg. Der grüne Galmei von Laurion ist durch Kupferkarbonat gefärbt; dort hat man auch starke Galmeiabsätze in antiken Wasserleitungen gefunden. Viel häufiger ist der gemeine Galmei, dem Thon, Eisenhydroxyde, Manganoxyde, Kalkstein und Dolomit eingemischt ist und dessen Zinkgehalt bis unter 30 % geht.

Kieselzinkerz, krystallisirt, $Zn_2SiO_4 + H_2O$, mit 53,7 % Zink, in der häufig vorkommenden erdigen, durch Thon etc. verunreinigten Varietät Kieselgalmei genannt.

Willemit, Zn_2SiO_4, mit 58,1 % Zn und Troostit $2(Zn, Mn)O, SiO_2$, ferner Rothzinkerz (Zinkoxyd mit bis zu 12 % Mangan als Oxyd) und Franklinit $3(FeZn)O + (FeMn)_2O_3$ kommen ausschliesslich im Staate New-Jersey in grossen Massen vor.

Bestimmungsmethoden.

Hinreichend genaue dokimastische Proben existiren nicht. In der Praxis bestimmt man den Zinkgehalt der Erze etc. (ausgenommen die Legirungen des Zinks mit Kupfer, Nickel u. s. w.) mit Vorliebe auf maassanalytischem Wege, und zwar auf dem Kontinente durch Titration der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelnatrium nach dem Verfahren von Schaffner, in England und Nord-Amerika durch die Ferrocyankaliummethode. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als ZnS, Verfahren von Schneider und Finkener, wird im Erzhandel nur selten und als Schiedsprobe ausgeführt; sie ist die genaueste aller Bestimmungsmethoden. Von den vielen elektrolytischen Methoden hat bisher keine einzige Verwendung zur Zn-Bestimmung in Erzen gefunden, weil sie eine vorhergehende Abscheidung der anderen Metalle verlangen und zu langsam arbeiten.

1. ***Bestimmung des Zinks als Schwefelzink,*** ZnS.

Diese vorzügliche Methode ermöglicht eine einfache und scharfe Trennung des Zinks von den aus schwach mineralsaurer Lösung durch H_2S nicht fällbaren Metallen (Fe, Mn, Ni, Co) und gelingt am besten mit Benutzung einer ganz schwach schwefelsauren und stark verdünnten Lösung. Man löst 0,5—1 g der getrockneten und feingepulverten Substanz (rohe und geröstete Erze, Räumasche, Ofenbruch etc.) im Kolben in heissem Königswasser (aus starken Säuren) oder in, mit $KClO_3$ gesättigter Salpetersäure durch Erhitzen auf, setzt überschüssige, vorher verdünnte H_2SO_4 hinzu und kocht ein, bis reichliche H_2SO_4-Verdampfung eintritt. Der dickflüssige Rückstand wird mit Wasser (50 ccm) aufgenommen, H_2S eingeleitet, der Niederschlag (CuS, CdS, $PbSO_4$, Gangart

etc.) abfiltrirt und mit verdünntem, mit H_2SO_4 angesäuertem H_2S-Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate kocht man den H_2S fort, kühlt ab und neutralisirt es nach Zusatz eines Streifens Kongorothpapier mit Ammoniak, bis das Papier nur noch schwach violett gefärbt erscheint. Eine etwaige Trübung von Eisenhydroxyd etc. wird durch Zusatz einiger Tropfen Normalschwefelsäure beseitigt; hatte sich die Flüssigkeit (wegen hohen Säuregehaltes) stark erwärmt, so kühlt man sie nach dem annähernden Neutralisiren durch Eintauchen des Glases in kaltes Wasser ab und neutralisirt dann die abgekühlte Flüssigkeit weiter. (Lackmuspapier ist hierbei nicht verwendbar, da bekanntlich neutrale Lösungen von $ZnSO_4$ und $ZnCl_2$ auf Lackmus „sauer reagiren"). Je nach dem Zinkgehalte verdünnt man die Lösung, so dass 100 ccm nicht mehr als 100 mg Zink enthalten, und leitet nach dem Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase $1^1/_2$—2 Stunden hindurch ununterbrochen H_2S mittels eines Knierohres mit enger Oeffnung ein. Wenn die Ausfällung des weissen ZnS erst nach $^1/_4$ Stunde oder noch später beginnt, enthält die Flüssigkeit zu viel freie Säure; man erkennt dies auch später daran, dass sich reichliche Mengen von ZnS ziemlich fest anhaftend an der Wandung des Glases absetzen. Nach 12—18 Stunden filtrirt man durch ein starkes, aschenfreies Filter ab, bringt das pulverige ZnS auf das Filter und wäscht es mit Wasser (200—300 ccm) aus, in dem man nach Zusatz von etwas H_2S-Wasser ca. 5 g reines $(NH_4)_2SO_4$ aufgelöst hat. (Vor dem Aufgeben des Niederschlages auf das Filter stellt man ein anderes Becherglas unter den langhalsigen Trichter und giesst das hinterher etwa trübe ablaufende Filtrat zurück, bis die Poren des Filters sich verstopft haben und das Filtrat vollkommen klar erscheint.) Darauf trocknet man das Filter im Luftbade, bringt das ZnS möglichst herunter auf Glanzpapier, verascht das Filter in einem mit dem Deckel gewogenen Rose'schen Tiegel (was etwa 1 Stunde erfordert), bringt das ZnS und das gleiche Volumen Schwefel (gepulverter Stangenschwefel) in den erkalteten Tiegel, legt den Deckel auf, leitet reinen und getrockneten Wasserstoff mittels des Porzellanröhrchens ein, stellt nach der Verdrängung der Luft einen Bunsenbrenner mit kleiner Flamme darunter, steigert die Temperatur nach dem Entweichen des Schwefels zum starken Glühen, erhält darin 20 Minuten und lässt den Tiegel im H-Strome erkalten. $ZnS \times 0{,}67031 = Zink$.

Anmerkungen. Man bringe beim Losreiben des ZnS vom Filter möglichst keine Papierfäserchen hinein, weil sich sonst Kohle in dem gewogenen ZnS vorfindet. — Das Filtrat vom ZnS wird in einer geräumigen Porzellanschale über freiem Feuer eingedampft (bis auf etwa 200 ccm), nach dem Abkühlen bei Gegenwart von Kongorothpapier mit Ammoniak neutralisirt, mit wenig Normalschwefelsäure ganz schwach

angesäuert und dann eine Stunde H_2S eingeleitet. Hat sich nach längerem Stehen etwas Zn S abgeschieden, so ist es wie oben abzufiltriren u. s. w. — Die Fällung aus verdünnter und ganz schwach salzsaurer Lösung ist nicht zu empfehlen, weil ein geringer Rückhalt von NH_4Cl im getrockneten Zn S Veranlassung zur Verflüchtigung von etwas Zn als $ZnCl_2$ beim Glühen im Wasserstoffstrome geben kann. — Ein gelblicher Beschlag auf der Unterseite des Deckels ist Schwefelkadmium; derselbe zeigt sich gewöhnlich bei der Bestimmung des Zn im Messing und Neusilber, wenn man die Lösung nach der Ausfällung des Kupfers auf elektrolytischem Wege, dem Neutralisiren und Verdünnen zur Fällung des Zinks mit H_2S behandelte. Man wägt den Beschlag als Zn S mit, da eine Trennung bezw. quantitative Bestimmung des minimalen Kadmiumgehaltes überflüssig ist.

[Bei der Analyse von Neusilber (siehe „Nickel“) setzt man dem Filtrate vom Zn S einige ccm destillirter H_2SO_4 hinzu und dampft dann erst ab, weil sich sonst leicht Schwefelnickel fest an der Schalenwandung absetzt. Natürlich erhält man beim späteren Neutralisiren der Lösung durch Ammoniak eine entsprechende Menge $(NH_4)_2SO_4$, dessen Anwesenheit bei der elektrolytischen Ausfällung des Nickels von Vortheil ist.]

2. ***Die elektrolytische Fällung des Zinks*** hat nur geringe praktische Bedeutung, weil sie nur bei langsamer Fällung kompaktes, an der Elektrode festhaftendes Metall liefert und das Vorhandensein nahezu reiner Zinklösungen voraussetzt. Gute Resultate erhält man z. B. nach dem Verfahren von Classen, wenn man die einige dcg Zink enthaltende schwefelsaure Lösung mit Kalilauge neutralisirt, 4—5 g neutrales Kaliumoxalat hinzusetzt, zur Auflösung des zunächst ausgefallenen Zinkoxalats erwärmt, dann noch 4—5 g K_2SO_4 in der Flüssigkeit (100 ccm etwa) auflöst, sie abkühlt, anfangs mit 0,25—0,5 Ampère Stromstärke und zuletzt mit ein Ampère elektrolysirt. Man schlägt das Zink nicht direkt auf der Platinelektrode (Konus oder Schale) nieder, sondern überzieht diese vorher galvanisch mit einem blanken Kupferüberzuge oder mit Silber, weil sich direkt auf Platin gefälltes Zink nur mit Hinterlassung eigenthümlicher, dunkler Flecken (es scheint eine Legirung mit Platin auf nassem Wege zu entstehen) durch Säuren von der Elektrode lösen lässt, die selbst nicht nach wiederholtem Glühen und Behandeln mit Salzsäure konstantes Gewicht besitzt. Zur Verkupferung benutzt man eine mit HNO_3 angesäuerte Vitriollösung oder eine Kaliumkupfercyanidlösung, zur Versilberung die gewöhnliche Versilberungsflüssigkeit von Kaliumsilbercyanid mit 4—10 g Silber und 10—25 g K Cy in einem Liter. Praktischer ist die Verwendung von Schalen aus Feinsilber; im gewerkschaftlichen Laboratorium zu Eisleben schlägt man

das Zink auf einem Kupfercylinder nieder. Eine neuerdings von H. Paweck-Leoben[1]) empfohlene Methode verdient besondere Beachtung; sie besteht in der Ausfällung des Metalls auf amalgamirtem Messingdrahtgeflecht und verläuft verhältnissmässig schnell. Bei Anwendung des versilberten oder verkupferten Konus oder der Schale überzeugt man sich von der Beendigung der Ausfällung, indem man ca. 20 ccm kaltgesättigte K_2SO_4-Lösung zusetzt und noch eine Stunde elektrolysirt, oder durch Herausnehmen einiger ccm der Flüssigkeit mit der Pipette, Zusatz von $(NH_4)_2S$ und Erwärmen. Man wäscht ohne Stromunterbrechung aus, taucht den Konus in Wasser, dann in absoluten Alkohol und trocknet ihn schnell über einer erhitzten Schale. Geringe Mengen von Eisen scheiden sich metallisch zusammen mit dem Zink ab; man löst das eisenhaltige Zink in warmer verdünnter H_2SO_4 von der versilberten oder silbernen Elektrode, kühlt die Lösung ab, titrirt das Eisen mit Kaliumpermanganat und bringt es als Fe in Abzug. Ueber die zahlreichen sonstigen Methoden siehe „Classen, Analyse durch Elektrolyse“ und „B. Neumann, die Elektrolyse als Hülfsmittel in der analytischen Chemie“.

3. ***Maassanalytische Bestimmung des Zinks.***

a) Titration nach Schaffner (siehe auch Bd. I, S. 256—258). Sie beruht auf der Fällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung als ZnS durch eine Na_2S-Lösung, von der so lange zugesetzt wird, bis sich ein kleiner Ueberschuss davon durch einen Indikator zu erkennen giebt. Störend wirken Eisen, Kupfer, Blei, Kadmium, Mangan, Nickel und Kobalt, die vorher beseitigt werden müssen; die beiden letzteren kommen fast nie in nennenswerther Menge in Zinkerzen vor. Geschwefelte Erze (rohe und geröstete Blende) und Räumasche löst man in starker Salpetersäure, Königswasser, Bromsalzsäure oder in HNO_3 und $KClO_3$, Galmei in Königswasser, Kieselgalmei am sichersten in 50 %-iger H_2SO_4 mit Zusatz von Flusssäure (in der Platinschale), Abdampfen und Oxydiren des Eisens durch wenig HNO_3. Die Ausfällung der durch H_2S fällbaren Metalle (Pb, Cu, Cd) geschieht durch Einleiten desselben in die mässig verdünnte Lösung; das Filtrat wird gekocht, zur Oxydation des Ferrosalzes dabei HNO_3 oder Königswasser zugesetzt, stark verdünnt, mit Bromwasser versetzt, mit Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung übersättigt, gelinde erwärmt und die ammoniakalische Lösung von dem Eisenmanganniederschlage abfiltrirt. Bei einem Eisengehalte des Erzes von über 5 % wird der Niederschlag nach kurzem Auswaschen mit Wasser nochmals in verdünnter H_2SO_4 gelöst, der verdünnten Lösung Bromwasser (10—20 ccm) zugesetzt und die Fällung

[1]) Chemiker-Ztg. 1898, S. 646.

wiederholt, weil in den Eisenhydroxydniederschlag erhebliche Mengen von $Zn(OH)_2$ eingehen. [Schnelle Methode. Man kann auch die Fällung in einem Messkolben ($^1/_2$ Liter) vornehmen, nach dem Abkühlen zur Marke auffüllen, umschwenken und, unter Vernachlässigung des Volumens des im Niederschlage enthaltenen Fe_2O_3, einige hundert ccm durch ein trocknes Filter abfiltriren und je 100 ccm titriren; in diesem Falle thut man gut, die als „Titer" zu verwendende Auflösung von chemisch reinem Zink in einem eben solchen Messkolben mit annähernd der gleichen Menge Eisen (in Form von Fe_2Cl_6-Lösung) zu versetzen, nach dem Verdünnen durch Ammoniak und Ammoniumkarbonat zu fällen, zu 500 ccm aufzufüllen u. s. w. Es ist dann der Zinkrückhalt im Eisenhydroxydniederschlage in beiden Fällen der gleiche.]

Der Ammoniaküberschuss der zu titrirenden Lösungen muss ein geringer sein; gewöhnlich lässt man die abpipettirten Lösungen über Nacht unbedeckt stehen. Die Na_2S-Lösung stellt man aus einer kaltgesättigten Lösung von reinem krystallisirten Schwefelnatrium durch Verdünnen mit dem 10—20-fachen Volumen destillirten Wassers her und bringt die grosse Vorrathsflasche mit einer Zu- und Abflussbürette in Verbindung. Als Indikator für das Reaktionsende ist „Polkapapier", ein geleimtes, mit Bleiweiss überzogenes Papier am beliebtesten; dasselbe wird nur noch für den Bedarf der Zinkhüttenlaboratorien (z. B. von der Aschaffenburger Buntpapierfabrik) hergestellt. Die Titration wird mit Benutzung starker Gläser (Batteriegläser) ausgeführt und dabei mit einer Glasröhre umgerührt, mit der man auch die zur Prüfung nöthige kleine Menge der Flüssigkeit jedesmal heraushebt und auf das empfindliche Papier tropfen lässt. Die mit der Schaffner'schen Methode zu erreichende Genauigkeit genügt für alle technischen Zwecke.

b) Die Ferrocyankaliummethode von Galletti[1]) und in den Abänderungen von Fahlberg[1]), von v. Schulz, Low[2]) u. A. besteht in der Fällung der von Fe, Mn, Cu, Pb, Cd befreiten, mit Salzsäure angesäuerten und auf 40—50° erhitzten Lösung durch eine Ferrocyankaliumlösung und Erkennung des Reaktionsendes durch eine Tüpfelprobe mit Uranacetatlösung als Indikator. Der einzige Vorzug gegenüber der Schaffner'schen Methode besteht in der Haltbarkeit der Titerflüssigkeit, die Genauigkeit ist nicht grösser.

Specielle Methoden.

1. Für Erze, geröstete Erze, Ofenbrüche, Räumasche etc.

Glühverlust. Von Galmei und Kieselgalmei werden einige g im Porzellantiegel abgewogen, allmählich zum starken Glühen erhitzt und

[1]) Fresenius, Quant. Analyse Bd. 2, S. 369 u. 370.

[2]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1893, S. 338.

nach dem Erkalten der Gewichtsverlust (Kohlensäure + Wasser) ermittelt.

Schwefelbestimmung siehe Bd. 1, S. 256.

Geröstete Blende prüft man im Betriebe der Rösthütten auf hinreichende Abröstung (nach Fr. Meyer), indem man eine abgemessene Menge des feinen Pulvers in einem Kölbchen mit 10 ccm Salzsäure von 11—12° Bé. gelinde erwärmt, während man einen mit schwach alkalischer Bleiacetatlösung getränkten Papierstreifen in den Kolbenhals hält. An der nach kurzer Zeit eintretenden, mehr oder weniger intensiven Braunfärbung des Streifens erkennt man den Grad der Abröstung.

Zinkbestimmung. Sie geschieht durchweg maassanalytisch und am besten nach der Bd. 1, S. 256 u. f. beschriebenen abgeänderten Schaffner'schen Methode (oben 3 a). Bei Differenzen von 1% und darüber wird die gewichtsanalytische Bestimmung als Zn S (Methode 1) als Schiedsprobe ausgeführt. Es sei noch besonders auf die Abhandlung von H. Nissenson und B. Neumann über „technische Zinkbestimmung" in der Chemiker-Ztg. 1895, S. 1624 u. f. hingewiesen.

2. Für metallisches Zink (Rohzink, Handelszink und Zinkstaub).

a) Rohzink. Dasselbe ist fast immer durch Blei, etwas Eisen, Cadmium, suspendirte Kohle und Spuren von Schwefel verunreinigt; ausserdem finden sich häufig darin geringe Mengen von Zinn, Kupfer, Silber und Arsen, selten Spuren von Antimon und Silicium. In grösserer Menge (mehrere Zehntelprocente) hat man Silicium bisher nur in einigen nordamerikanischen Zinksorten nachgewiesen.

Auf den Hüttenwerken bestimmt man gewöhnlich nur den Gehalt an Blei und Eisen. 5 g zerschnittene, von mehreren Platten entnommene Bohrspäne werden in einer bedeckten Porzellanschale mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) erwärmt, nach dem Aufhören der H-Entwicklung 1 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.) zugesetzt, abgedampft, bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4 auf dem Sandbade oder über dem Finkener-Thurme erhitzt, der erkaltete Rückstand längere Zeit auf dem kochenden Wasserbade mit 50 ccm Wasser erwärmt, die Lösung abgekühlt, das Bleisulfat auf einem kleinen Filter gesammelt und in bekannter Weise bestimmt. Dem Filtrate, etwa 100 ccm, setzt man 5 ccm der gewöhnlichen 25%-igen Salzsäure zu und leitet H_2S ein; hierbei ausfallendes Cd S kann (wie unten beschrieben) bestimmt werden. Zur Eisenbestimmung löst man 5—10 g Späne in heisser verdünnter H_2SO_4, dekantirt vom ungelösten Blei ab und titrirt das Eisen in der abgekühlten Lösung mit Kaliumpermanganat.

b) Handelszink, raffinirtes Zink. Es enthält die Verunreinigungen des Rohzinks in geringerer Menge. Sehr gute Resultate giebt

das Verfahren von F. Mylius und O. Fromm[1]): Eine Durchschnittsprobe von 100 g Gewicht wird in einem etwa 2 Liter fassenden Kolben mit 200 ccm Wasser übergossen, die zur Auflösung nöthige HNO_3 in mehreren Portionen zugesetzt und zuletzt erhitzt. Dann kühlt man die Lösung etwas ab, übersättigt sie mit Ammoniak, bis sich alles $Zn(OH)_2$ wieder gelöst hat, verdünnt zu etwa 2 Litern und setzt dann unter Umschwenken so lange kleine Portionen von stark verdünnter $(NH_4)_2S$-Lösung hinzu, bis der neu ausfallende Niederschlag wie reines ZnS, also weiss aussieht. Durch Erwärmen der Flüssigkeit auf 80° setzt sich das gefällte ZnS schnell mit den übrigen Metallsalzen um, so dass alles Pb, Cd, Cu, Ag, Bi in den Niederschlag geht. Nach der freiwilligen Klärung der Flüssigkeit wird filtrirt; beim Zusatze von $(NH_4)_2S$ zum Filtrate fällt rein weisses ZnS, das vollkommen frei ist von Pb, Cd etc. Man löst darauf den Niederschlag auf dem Filter in heisser verdünnter Salzsäure, wobei etwa vorhandenes Cu und Ag als S-Metalle ungelöst zurückbleiben und in bekannter Weise getrennt und bestimmt werden können. Die salzsaure Lösung dampft man zur Abscheidung des Bleis mit überschüssiger H_2SO_4 ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, kühlt ab, setzt etwas Alkohol hinzu und filtrirt das $PbSO_4$ ab. Aus dem Filtrate verdampft man den Alkohol, neutralisirt mit Ammoniak, setzt pro 100 ccm Flüssigkeit 10 ccm 25 %-ige Salzsäure (spec. Gew. 1,125) hinzu[2]), fällt das Kadmium durch längeres Einleiten von H_2S als zinkfreies CdS, bringt es auf ein Filter, löst es in heisser HNO_3 1,2 spec. Gew.), dampft die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel) mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 ab, verjagt die freie H_2SO_4, glüht den Rückstand mässig und wägt ihn als Kadmiumsulfat.

$$CdSO_4 \times 0{,}53846 = \text{Kadmium}.$$

Aus dem salzsauren Filtrate vom CdS kocht man den H_2S fort, oxydirt das Eisen durch Bromwasser, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, filtrirt das Eisenhydroxyd ab, löst es in wenig Salzsäure, erwärmt die mit KJ versetzte Lösung auf ca. 70°, kühlt sie schnell ab und titrirt das freie Jod mit einer gestellten Lösung von $Na_2S_2O_3$ bei Gegenwart von Stärkelösung. Man kann auch die salzsaure Lösung des (zinkhaltigen) Eisenhydroxyds nach dem Verdünnen mit Wasser wieder mit Ammoniak übersättigen und erwärmen, das so erhaltene reine Hydroxyd abfiltriren und schliesslich als Fe_2O_3 wägen.

Schwefel, Arsen und Antimon bestimmt man nach dem Verfahren von Günther[1]). 100 g der beim vollständigen Durchbohren meh-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 1897, S. 37 u. f.

[2]) Siehe Kadmium.

[3]) Zeitschrift für analytische Chemie 20, S. 503.

rerer Platten erhaltenen Späne werden in einem geräumigen Kolben, aus dem man zunächst die Luft durch Einleiten von reinem Wasserstoff verdrängt hat, in absolut reiner verdünnter H_2SO_4 aufgelöst und das entwickelte Gas zuerst durch eine Waschflasche mit Cyankadmium-Cyankaliumlösung und dann durch eine zweite mit Silbernitratlösung geleitet. Durch das, bis auf den Boden des Kolbens führende Trichterrohr, das unten umgebogen ist, leitet man nach dem Aufhören der H-Entwickelung noch einige Zeit reinen Wasserstoff ein. In der ersten Waschflasche scheidet sich aller Schwefel als Cd S ab, das man abfiltrirt und (wie oben) in $CdSO_4$ überführt und wägt. In der zweiten Waschflasche hat sich Antimonsilber und metallisches Silber abgeschieden, während alles Arsen als arsenigsaures Silber in Lösung ist:

$$SbH_3 + 3\,AgNO_3 + aq. = Ag_3Sb + 3\,HNO_3 + aq.$$

und $$2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 12\,Ag + 12\,HNO_3 + As_2O_3.$$

Man filtrirt den Niederschlag (Silber und Antimonsilber) ab, löst ihn in HNO_3 und Weinsäure, fällt durch Salzsäure das Silber als AgCl und aus dem Filtrate davon (nach dem Verdünnen und annähernden Neutralisiren) das Antimon durch H_2S und bestimmt es schliesslich als Sb_2O_3. Aus den vorstehenden Umsetzungsgleichungen ergiebt sich das vorhandene Arsen, wenn man von dem, aus dem gewogenen Ag Cl berechneten Gesammtsilber, das an Antimon gebunden gewesene Silber in Abzug bringt und berücksichtigt, dass 12 Ag = 2 As entsprechen.

Handelt es sich nur um Arsen, so oxydirt man 10 g (oder mehr) Zink nach und nach durch starke HNO_3, dampft ab und wiederholt das Abdampfen mit reichlichen Mengen von reiner Salzsäure, bringt die Lösung mit rauchender reiner Salzsäure in einen Kolben, setzt Ferrosulfat hinzu und destillirt alles Arsen als $AsCl_3$ ab (siehe S. 225). Man kann in diesem Falle auch das Verfahren von Prauss (siehe „Arsen", specielle Methode b) einschlagen und wie oben eine grössere Einwage in reiner verdünnter Schwefelsäure lösen.

Anmerkung. Für die absolut genaue Bestimmung des Schwefelgehaltes im Zink empfiehlt sich (nach Elliot und Storer) die Auflösung des Metalls in einer Salzsäure, die man aus einer reinen Chlorcalciumlösung mit reiner Oxalsäure hergestellt hat.

Zinn bestimmt man, indem man eine grössere Einwage mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure digerirt, den durch Dekantiren ausgewaschenen Rückstand mit starker HNO_3 zerlegt, nach dem Zusatze von Wasser kocht, und die Zinnsäure abfiltrirt. In dem durch Einschmelzen von altem Zink hergestellten Handelszink finden sich manchmal (aus Loth stammend) mehrere Zehntelprozente Zinn.

Das selten im Handelszink vorkommende Silicium wird in derselben Weise wie im Aluminium bestimmt. Man löst eine grössere Einwage in chemisch reinem Aetznatron (aus Natrium hergestellt) und Wasser durch Erwärmen in einer Platinschale auf, übersättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, macht die SiO_2 durch längeres Erhitzen des Rückstandes auf 150° C. unlöslich, erwärmt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab, wäscht sie mit vielem heissen Wasser aus, glüht sie und behandelt sie nach dem Wägen mit etwas Flusssäure und 1 Tropfen H_2SO_4, dampft ab, verjagt die H_2SO_4, glüht den (? SnO_2 enthaltenden) Rückstand, wägt ihn und ermittelt das Gewicht der reinen Kieselsäure aus der Differenz. $SiO_2 \times 0{,}46667 =$ Silicium.

c) Zinkstaub (poussière). Der Zinkstaub besteht aus einem innigen Gemisch von feinzertheiltem metallischen Zink (bis über 90%) und Zinkoxyd mit etwas Kadmium, Eisen, Blei, Arsen, mitgerissenen Erzpartikelchen und Kohle. Im Handel wird gewöhnlich ein Produkt mit einem garantirten Metallgehalte von 90% verlangt. Der wirkliche Gehalt an metallischem Zink lässt sich nur durch eine vollständige Analyse feststellen. Bei der technischen Untersuchung wird die reducirende Wirkung des Zn auf Chromsäure, Ferrisalze etc. bestimmt bez. das Volumen des mit verdünnten Säuren daraus zu entwickelnden Wasserstoffs gemessen und hieraus der Zinkgehalt berechnet. Von den vielen Methoden sei hier nur die auf den oberschlesischen Zinkhütten allgemein übliche von Drewsen[1]) beschrieben: Sie beruht auf der Reduktion von Chromsäure zu Chromoxyd durch die Einwirkung verdünnter H_2SO_4 auf Zinkstaub in Gegenwart einer abgemessenen Menge einer Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalte und dem Zurücktitriren des Ueberschusses von $K_2Cr_2O_7$ mit einer Ferrosulfatlösung. Die Umsetzungsgleichungen sind:

$$K_2Cr_2O_7 + 11\,Zn + 16\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 11\,ZnSO_4 + 2\,KHSO_4 + 7\,H_2O$$

und

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,KHSO_4 + 7\,H_2O.$$

Durch Auflösen von 40 g des reinen, geschmolzenen Salzes zu 1 Liter stellt man die $K_2Cr_2O_7$-Lösung her; die Ferrosulfatlösung wird durch Auflösen von ungefähr 200 g des noch nicht verwitterten Salzes in verdünnter H_2SO_4 (1 : 10) zu 1 Liter bereitet. Zur Feststellung des Verhältnisses beider Lösungen zu einander werden 20 ccm der Eisenlösung genau abgemessen, in ein Becherglas gebracht, einige ccm H_2SO_4 und 50 ccm Wasser zugesetzt und von der Bichromatlösung aus der Bürette so lange hinzufliessen gelassen, bis ein Tropfen der Eisenlösung mit einem Tropfen einer Ferridcyankaliumlösung auf der Porzellanplatte

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 19, S. 50. — Fresenius, Quant. Analyse, Bd. 2, S. 378.

keine blaue oder grünliche Färbung mehr giebt. (Man macht zweckmässig eine „Vorprobe“ mit 20 ccm der Eisenlösung und lässt dabei jedesmal 1 ccm der Chromatlösung einfliessen, rührt um, nimmt einen Tropfen heraus, prüft u. s. w. und stellt dadurch zunächst den annähernden Verbrauch an Bichromatlösung fest — oder man berechnet diesen aus der Umsetzungsgleichung, wenn man reines Ferrosulfat bez. Mohr'sches Salz angewendet hatte).

Ausführung. 0,5 g Zinkstaub werden in ein Becherglas geschüttet, 50 ccm der Bichromatlösung und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) zugesetzt, mehrfach umgerührt, nochmals 5 ccm verdünnte H_2SO_4 zugesetzt und während $^1/_4$ Stunde häufig umgerührt. Wenn alles bis auf einen kleinen erdigen Rest gelöst ist, setzt man etwa 100 ccm Wasser, 10 ccm destillirte H_2SO_4 und 25 ccm der $FeSO_4$-Lösung hinzu, rührt um und lässt von der $FeSO_4$-Lösung aus der Bürette Mengen von je 1 ccm so lange unter Umrühren einfliessen, bis ein Tropfen der Lösung beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Ferricyankaliumlösung auf der Porzellanplatte eine deutlich-blaue Färbung giebt. Darauf wird mit der Bichromatlösung bis zum Verschwinden dieser Reaktion zurücktitrirt. Man zieht von dem Gesammtverbrauche an Bichromatlösung die Anzahl ccm ab, welche dem zugesetzten Ferrosulfat entsprechen, multiplicirt das in den übrig bleibenden ccm Bichromatlösung enthaltene Gewicht des $K_2Cr_2O_7$ mit 0,6613 und findet so das in der angewendeten Menge Zinkstaub enthaltene metallische Zink. (Da die kleinen Mengen von metallischem Eisen und Kadmium ebenfalls entsprechende Mengen von Chromsäure reduciren, findet man natürlich den Gehalt stets etwas zu hoch.) Arsen bestimmt man im Zinkstaub wie im Handelszink (siehe b).

Analysen von Handelszink.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Pb	1,4483	1,1921	0,633	0,670	4,220	0,0701	0,027		Spur
Fe	0,0280	0,0238	0,032	0,019	0,019	0,7173	0,020	0,0405	0,019
Cd	0,0245	—	0,054	Spur	Spur				
Cu	0,0002	0,0002	Spur			0,1123			
Ag	0,0017	0,0007	Spur						
Sn				Spur	Spur				
As						0,0603			
Sb		Spur				0,0249			
S	Spur	Spur				0,0035			Spur
Si						0,0346		0,2390	
Kohle						0,1775			

I Georgshütte O.-S., II Recke-Hütte, O.-S., III Sagor-Hütte, Oesterreich, IV und V belgisches Zink (nach Prost und Hassreidter), VI Missouri-Zink, VII Passaic-Zink, VIII von Bethlehem (Pennsylvanien), IX das reinste Handelszink, von Pulaski, Virginia, Ver.-Staaten, aus Silikaten gewonnen.

Zinkstaub (Poussière).

	I Anfangs-Poussière von Theresienhütte O.-S. %	II Durchschnitts-Poussière von Silesiahütte O.-S. %
Zn	80,000	84,463
Zn O	8,324	4,888
Cd	1,651	2,654
Pb	2,018	4,276
$Fe_3 O_4$	1,022	0,903
Al	0,200	—
Mn	1,815	—
Ca O	2,804	2,464
Mg O	0,675	0,239
Rückstand und Kohle	1,250	0,120

3. Für Legirungen. Zinkhaltige Legirungen (Messing, Tombak etc.) werden nach den S. 245 u. f. beschriebenen Methoden untersucht. Mit wenig Zinn (bis zu 5%) legirt, wird Zink für Guss manchmal angewendet. Zur Analyse behandelt man 1—2 g mit starker $H NO_3$ (wodurch sich die Zinnsäure dichter abscheidet als bei Anwendung der gewöhnlichen Säure vom spec. Gew. 1,2), setzt 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht 5 Minuten, filtrirt die Zinnsäure ab u. s. w. wie bei der Bronzeanalyse.

Hartzink oder Bodenzink vom Verzinken (Galvanisiren) des Eisens enthält bis zu 6% Eisen und einige Procente Blei. Man erwärmt einige g Späne im Kolben mit einem grossen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), bis die H-Entwickelung aufhört, dekantirt die Lösung von dem abgeschiedenen, schwammigen Blei, kühlt sie ab und titrirt das Eisen darin mit Permanganat. Das Blei löst man in wenig $H NO_3$, dampft die Lösung mit $H_2 SO_4$ ab und bestimmt es in gewöhnlicher Weise als $Pb SO_4$. Eine besondere Zinkbestimmung wird bei diesem Metallabfalle gewöhnlich nicht verlangt.

4. Für Zinkkrätzen und Aschen. Von Zinkkrätzen vom Einschmelzen alten Zinks (Schmelzereiasche) und Zinkaschen vom Verzinken des Eisens (Salmiakschlacken) wird eine grössere Probe durch Sieben in eine feine und eine grobe Partie getrennt und die letztere im eisernen Mörser so lange gestampft, bis die Metallkörner von der Oxydschicht befreit sind. Man siebt das Gestampfte, wägt das Grobe und das Feine nebst dem zuerst Abgesiebten für sich und wägt im Verhältniss beider zusammen 10 g ab. Diese werden in starker Salzsäure (bei sehr blei-

reichen Aschen ist besser HNO_3 anzuwenden) gelöst und die Lösung, ohne zu filtriren, zu 1 Liter aufgefüllt. In 100 ccm dieser Lösung wird Pb und Cu durch H_2S gefällt, das Filtrat zur Vertreibung des H_2S gekocht, nach dem Abkühlen in ein grosses Becherglas gespült, mit einigen Tropfen Kongorothlösung versetzt und mit verdünntem Ammoniak so lange neutralisirt, bis die Lösung schwach roth erscheint. Darauf wird die Lösung zu 600 ccm verdünnt und bis zur Sättigung ($1^1/_2$ bis 2 Stunden) H_2S eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wird das Schwefelzink abfiltrirt, nach Methode 1 weiter behandelt und schliesslich als ZnS gewogen. Aus dem Filtrate lassen sich noch ca. 3 mg Zink erhalten.

Chlorbestimmung in Salmiakschlacken. Eine Durchschnittsprobe von 5 g wird in der Kälte mit einem grossen Ueberschusse von verdünnter HNO_3 (1 Vol. vom spec. Gew. 1,2 mit 1 Vol. Wasser verdünnt) einige Zeit geschüttelt, die Lösung in einen $^1/_2$ Literkolben filtrirt, das Filtrat aufgefüllt, 100 ccm davon entnommen und mit einem Ueberschusse von Höllensteinlösung gefällt. Man wägt das AgCl schliesslich als solches und berechnet daraus den Gehalt an Chlor.

$$AgCl \times 0{,}2473 = \text{Chlor.}$$

Zinkweissrückstände bestehen aus gröberen Zinkoxydpartikeln mit wenig Metall und Sand. Man löst 1 g in heisser Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, erhitzt, filtrirt und titrirt je $^1/_5$ des Filtrats mit Na_2S-Lösung nach dem Schaffner'schen Verfahren (siehe maassanalytische Methode a) S. 314).

Ofenbrüche und Räumasche werden wie Erze untersucht, desgleichen Flugstaub, der ausser ZnO gewöhnlich grössere Mengen von PbO, $PbSO_4$ etc. enthält.

Kadmium.

Man kennt nur ein Kadmiummineral, den Greenockit, CdS, mit 77,6% Cd, der am häufigsten als gelber, erdiger Anflug auf Zinkblende angetroffen wird und keine technische Bedeutung besitzt; viel häufiger kommt Kadmium als CdS bez. $CdCO_3$ in Zinkerzen vor, die Spuren bis zu 6% Cd enthalten. Das Metall wird auf den Zinkhütten aus Nebenprodukten von der Zinkgewinnung, dem Zinkrauch, der Anfangspoussière und Flugstaub dargestellt und durch fraktionirte Destillation gereinigt.

Bestimmung des Kadmiums.

Das aus mässig sauren Lösungen durch H_2S gefällte Cd S kann, wenn frei von Schwefel, auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° als Cd S gewogen werden. Nach Dr. Th. Fischer[1]) von der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin fällt es quantitativ und frei von Zink aus Lösungen, die in 100 ccm 13 ccm der gewöhnlichen 25%igen Salzsäure (spec. Gew. 1,125) und 1 g krystallisirtes Cd-Sulfat enthalten. Man bestimmt das Cadmium am besten als $CdSO_4$, indem man das Cd S in heisser, schwacher HNO_3 löst, die Lösung in einem gewogenen Tiegel mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 eindampft, die H_2SO_4 verjagt und den Rückstand mässig glüht. $CdSO_4 \times 0{,}53846 =$ Kadmium.

Die maassanalytischen und die elektrolytischen Bestimmungsmethoden[2]) haben keinen praktischen Werth.

Trennung des Kadmiums von anderen Metallen (siehe auch Analyse von „Handelsblei", „Woodmetall" und „Handelszink"). Vorhandenes Blei wird als Sulfat abgeschieden; fällt man die 10—13 Vol.-Proc. Salzsäure (siehe oben) enthaltende Lösung durch H_2S und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit $(NH_4)_2S$, so kommen nur noch Cu und Bi in Frage. Man löst die S-Metalle in heisser schwacher HNO_3, dampft ab, beseitigt das Wismuth als Oxychlorid, fällt aus dem Filtrate davon Cd und Cu durch H_2S und löst geringe Mengen von Cu aus dem Niederschlage durch erwärmte Cyankaliumlösung. Ist reichlich Cu vorhanden, so löst man den Niederschlag in HNO_3, dampft ab und fällt aus der über 5% H_2SO_4 enthaltenden Lösung nur das Kupfer elektrolytisch, oder man neutralisirt die salpetersaure Lösung mit Kali oder Natron, erwärmt sie mit einem Ueberschusse von Cyankalium, fällt durch Zusatz von wenig $(NH_4)_2S$-Lösung das Cd als Cd S aus und bestimmt es schliesslich als $CdSO_4$. Von sehr viel Zink, etwas Eisen und Mangan (Erzlösungen) trennt man Kadmium nach der Abscheidung des Bleis als Sulfat, indem man die Lösung mit einem reichlichen Ueberschusse von Aetznatron erwärmt, verdünnt, abkühlt, filtrirt, den Niederschlag mit natronhaltigem Wasser auswäscht, ihm das Kadmiumhydroxyd durch Ammoniak entzieht, die ammoniakalische Lösung neutralisirt, mit 10—13 Vol.-Proc. Salzsäure versetzt, durch Einleiten von H_2S in der Kälte reines Cd S ausfällt und dies in $CdSO_4$ überführt. Aus den sehr Fe- und Al-reichen Lösungen von gemeinem Galmei

[1]) Freundliche Privatmittheilung.

[2]) Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse. — Neumann, Die Elektrolyse als Hülfsmittel in der analytischen Chemie.

scheidet man zunächst das Blei ab, behandelt das Filtrat mit H_2S, löst das etwas Zn S enthaltende Cd S in einer abgemessenen Menge heisser Salzsäure, verdünnt die Lösung bis zu einem Gehalte von 10—13 Vol.-Proc. Salzsäure und fällt dann durch H_2S reines Cd S.

Untersuchung kadmiumhaltiger Zinkerze und Hüttenprodukte.

Erze, Zinkrauch und Flugstaub. Minor[1]) löst Erze etc. in Salzsäure bezw. Königswasser, dampft zur Abscheidung des Bleis mit überschüssiger H_2SO_4 ab, filtrirt, fällt aus der Lösung durch H_2S zinkhaltiges Cd S, löst dieses in heisser Salzsäure, verjagt den H_2S, trägt die Lösung in heisse Natronlauge ein, kocht, filtrirt das Kadmiumhydroxyd ab, wäscht es zuerst mit 1%-iger Natronlauge, dann mit heissem Wasser aus, trocknet, verkohlt das Filter im Rose'schen Tiegel bei mässiger Hitze, legt den Deckel auf, leitet Sauerstoff in den Tiegel und erhitzt zum schwachen Glühen. Das zurückbleibende Cd O wird gewogen. Cd O × 7/8 = Kadmium. (Beim zu starken Erhitzen der Filterkohle kann sich etwas Cd verflüchtigen; man löst besser das ausgewaschene Hydroxyd in heisser verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung im gewogenen Porzellantiegel mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 ab und bestimmt das Cd als Cd SO_4. Siehe oben.)

Wenn eine heisse, salzsaure oder schwefelsaure Zinkerzlösung mit $Na_2S_2O_3$ versetzt und gekocht wird, fällt kein Cd S aus.

Zinkstaub (Poussière). Man löst eine Durchschnittsprobe von 20—40 g in einem mässigen Ueberschusse von Salzsäure, filtrirt, entnimmt von dem (zu 1 bezw. 2 Litern aufgefüllten) Filtrate 50 bezw. 100 ccm, verdünnt zu 300—500 ccm, fällt durch H_2S, löst den zinkhaltigen Cd S-Niederschlag in einer abgemessenen Menge heisser Salzsäure, verdünnt die Lösung bis zu einem Gehalte von 10 Vol.-Proc. Salzsäure, fällt durch H_2S reines Cd S und wägt es als Cd SO_4 wie oben.

Rohzink und Handelszink. Man behandelt eine grössere Einwage (50—100 g) mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter H_2SO_4 in der Wärme, dekantirt die Lösung ab, löst den alles Cd und Pb enthaltenden Rückstand in verdünnter H NO_3, dampft zur Abscheidung des Bleis mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 ab, nimmt mit Wasser auf, bringt das Pb SO_4 auf ein Filter, setzt dem Filtrate 10 Vol.-Proc. Salzsäure (1,125 spec. Gew.) zu, leitet 1 Stunde H_2S ein, filtrirt, übergiesst das Filter mit heisser Salzsäure (wobei etwa vorhandenes Cu S ungelöst bleibt), verdünnt entsprechend, fällt durch H_2S reines Cd S u. s. w. Oder man dampft die salzsaure Lösung sofort mit etwas H_2SO_4 ab und bestimmt das Cd SO_4.

[1]) Chemiker-Ztg. 1890 No. 3.

Metallisches Kadmium.

Das Handelsmetall enthält gewöhnlich ca. 99 % Cd und ist hauptsächlich durch Zn, wenig Pb und Fe, seltener Cu verunreinigt.

Zur Analyse löst man 2 g in 50 ccm 10 %-iger H_2SO_4 unter Zusatz von etwas HNO_3 in einer bedeckten Schale in der Wärme auf, dampft ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt vom $PbSO_4$ ab in einen grossen Platintiegel und fällt aus der etwa 100 ccm betragenden Flüssigkeit das Kupfer elektrolytisch. Die entkupferte Lösung wird in einem Becherglase zu etwa 400 ccm verdünnt, 40 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,125) hinzugefügt, durch längeres Einleiten von H_2S alles Kadmium als CdS ausgefällt und dieses mit verdünntem H_2S-Wasser, dem 10 Vol.-Proc. Salzsäure zugesetzt worden sind, ausgewaschen. Das Filtrat vom CdS dampft man zur Beseitigung der Salzsäure ab, verjagt die meiste H_2SO_4, nimmt den erkalteten Rückstand mit Wasser auf, setzt einen kleinen Ueberschuss von Na_2CO_3 hinzu, kocht 10 Min., filtrirt das Fe-haltige Zinkkarbonat ab (s. Zink), wäscht es mit heissem Wasser aus, trocknet das Filter, bringt die Substanz herunter, verascht das Filter im gewogenen Porzellantiegel, bringt das $ZnCO_3$ in den Tiegel, glüht und wägt. Nach dem Wägen löst man das unreine ZnO in Salzsäure, verdünnt die Lösung, erwärmt sie auf 70° C., setzt KJ hinzu, kühlt ab und titrirt das freie Jod bei Gegenwart von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von $Na_2S_2O_3$. Das so bestimmte Eisen wird als Fe_2O_3 von dem gewogenen unreinen Zinkoxyd in Abzug gebracht.

In zwei Proben von als „chemisch rein" bezogenem Kadmium fand Th. Fischer[1])

a) 0,022 % Fe, 0,004 % Cu, 0,011 % Zn; b) 0,020 % Fe, 0,006 % Cu, 0,017 % Zn.

Kadmiumlegirungen.

Die mit Kadmiumzusätzen hergestellten, leicht schmelzbaren Legirungen werden wie das Woodmetall (s. „Wismuth" S. 280) analysirt. (Seit einigen Jahren wird viel Kadmium zu einer Legirung, die als „Loth" für Aluminiumgegenstände benutzt wird, verbraucht. In „altem Aluminium" lässt sich daher häufig eine Spur Cd sowie Bi und Sn nachweisen.) Aus dem in der Zahnheilkunde benutzten Kadmiumamalgam lässt sich zur analytischen Bestimmung das Quecksilber wegen der Flüchtigkeit des Kadmiums nicht abdestilliren. Man löst 1 g Substanz in HNO_3, dampft ab, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, fällt das Quecksilber aus der Lösung durch phosphorige Säure (PCl_3 und Wasser) als Chlorür und aus dem Filtrat hiervon nach dem Verdünnen mit Wasser das Cd durch Einleiten von H_2S als CdS u. s. w.

[1]) Freundliche Privatmittheilung.

Nickel und Kobalt.

Diese beiden in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Metalle begleiten sich stets in ihren Erzen, sammeln sich gemeinsam in den daraus gewonnenen Hüttenprodukten an und werden zuletzt von einander geschieden. Auch bei der Ausführung der trockenen und der nassen Proben werden zunächst immer Gemische von Verbindungen der beiden Metalle mit anderen Elementen erhalten. Die trockenen oder dokimastischen Proben (s. Kerl, Metallurgische Probirkunst, II. Aufl. und Probirbuch II. Aufl.) nach Plattner geben namentlich mit kupferarmen Erzen dem geübten Probirer sehr gute Resultate und sind auf den Nickel- und Kobaltwerken als Betriebsproben in Anwendung. Zur genauen Bestimmung von Nickel, Kobalt, der sonst vorhandenen nutzbaren Metalle und der Verunreinigungen werden ausschliesslich gewichtsanalytische Methoden befolgt und die beiden Metalle selbst fast nur noch durch die Elektrolyse abgeschieden. Die wichtigsten **Erze** sind:

Kupfernickel, Rothnickelkies, NiAs, mit 43,5 % Ni; das Arsen ist in manchen Varietäten stark (bis zu 28 %) durch Antimon ersetzt.

Weissnickelkies, $NiAs_2$, mit 28,2 % Ni; häufig ist darin Nickel durch Kobalt und Eisen (bis zu 17 % Fe) vertreten.

Nickelkies, Haarkies, NiS, mit 64,5 % Ni.

Antimonnickel, NiSb, mit 32,2 % Ni. Antimonnickelglanz, Ullmannit, NiSbS, mit 27,35 % Ni. Arsennickelglanz, Gersdorffit, NiAsS, mit 35,15 % Ni.

Wasserhaltige Ni-Mg-Silikate. Rewdanskit, bis zu 18 % Ni enthaltend, Garnierit (Noumeït) mit bis zu 30 % Ni und viele ähnliche Ni-haltige Silikate. In grossen Massen kommen vor: nickelhaltige Magnetkiese, Schwefelkiese und Kupferkiese.

Speiskobalt, $CoAs_2$, mit 28 % Co im reinsten Zustande, sehr häufig beträchtlich Eisen und Nickel enthaltend.

Glanzkobalt, CoAsS, mit 35,5 % Co, häufig mit hohem Eisengehalte.

Kobaltnickelkies $2RS, 3R_2S_3$ (R = Ni, Co, Fe) mit 11—40,7 % Co und 14,6—42,6 % Ni.

Schwarzer Erdkobalt oder Kobaltmanganerz, enthält bis zu 15 % Kobalt.

I. Trennung des Nickels und Kobalts von anderen Metallen und gemeinsame Abscheidung beider als Metalle.

Fein gepulverte Erze, Speisen und Steine löst man durch Erwärmen mit Königswasser (20 ccm für 1 g Substanz) im Kolben, kocht die Lösung ein, dampft den Rückstand mit Salzsäure zur Trockne, nimmt ihn mit verdünnter Salzsäure wieder auf und fällt durch längeres Einleiten von H_2S in gelinder Wärme As, Sb, Cu, Pb, Bi etc. Die Lösung arsenikalischer Erze und Speisen wird vorher wiederholt mit Zusätzen von wässriger SO_2 gekocht, um alle As_2O_5 zu As_2O_3 zu reduciren, und dann erst mit H_2S behandelt; sehr zu empfehlen ist auch das vorhergehende Rösten derartiger Substanzen, wodurch der grösste Theil des vorhandenen Arsens, Antimons und Schwefels entfernt wird. Das auf Röstscherben ausgebreitete Pulver wird zuerst in dunkler Rothgluth in der Muffel geröstet, dem erkalteten Röstgute das gleiche Volumen Holzkohlenpulver eingemischt, die Röstung bei hoher Hitze ausgeführt und noch einmal wiederholt. (Auch Ni- und Co-arme Kiese und Steine, deren Lösung man nach dem Rothe'schen Verfahren, S. 330, weiter behandeln will, werden vorher geröstet bezw. todtgeröstet.) Zur Beseitigung etwa vorhandenen Zinks wird aus dem Filtrate vom H_2S-Niederschlage der H_2S fortgekocht, etwas Bromwasser zugesetzt, die abgekühlte Lösung nach dem Zusatze einiger Tropfen Kongorothlösung fast vollständig neutralisirt und durch längeres Einleiten von H_2S alles Zink als ZnS gefällt (siehe „Zink"). Das Filtrat vom ZnS wird über freiem Feuer eingedampft, im koncentrirten Zustande durch wenig HNO_3 das Eisen darin oxydirt, die abgekühlte Lösung durch Natronlauge (oder Na_2CO_3-Lösung) neutralisirt, Natriumacetat (das 6fache Gewicht vom vermutheten Fe-Gehalte) zugesetzt, mit viel Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und 5 Minuten darin erhalten. Man filtrirt dann den sehr voluminösen, alles Fe und Al als basische Acetate enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Da er stets Ni und Co zurückhält, muss er mindestens noch einmal wieder gelöst und die Lösung (nach dem Neutralisiren und dem Zusatze von Natriumacetat) gekocht werden; bei hohem Eisengehalte der Substanz lässt sich selbst in dem vierten Filtrate noch Ni nachweisen! Die vereinigten Filtrate werden in einer Porzellanschale erhitzt, NaHO und Bromwasser im Ueberschusse zugesetzt. Der alles Ni, Co und Mn enthaltende schwarzbraune Niederschlag wird nach dem Zusammenballen abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, in, mit wässriger SO_2 versetzter, verdünnter und heisser H_2SO_4 gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn der Mangangehalt der Substanz nicht

mehr als einige Procente beträgt, wird die Lösung in ein Becherglas (200 ccm Inhalt) gespült, mit Ammoniak (30—50 ccm) stark übersättigt, etwa 30 ccm einer kalt gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung hinzugefügt[1]), die etwa 150 ccm Vol. besitzende Flüssigkeit umgerührt, Konus und Spirale eingetaucht und Ni + Co elektrolytisch als fest auf dem Platinkonus haftende Metalle durch einen Strom von 2,8—3,3 Volt Spannung und 0,5 bis 1,5 Ampère pro 100 qcm Kathodenfläche bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt. Hierbei scheidet sich alles Mangan als wasserhaltiges MnO_2 ab, das in Flocken in der Flüssigkeit schwimmt und nur zum kleinsten Theile die Spirale überzieht. Ein hoher Mangangehalt beeinträchtigt die Elektrolyse. In diesem Falle wird die Lösung der Sulfate von Ni, Co und Mn (siehe oben) in eine Druckflasche von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt gespült, mit Ammoniak neutralisirt, 30 ccm einer durch Neutralisiren von Essigsäure mit Ammoniak hergestellten Ammoniumacetatlösung und 20 ccm 50 %ige Essigsäure zugesetzt, zu 300—400 ccm verdünnt, 1 bis 2 Stunden hindurch H_2S eingeleitet, der Verschluss verschraubt, die Flasche in ein kaltes Wasserbad gestellt und dieses innerhalb einer Stunde zum Sieden erhitzt. Ni und Co scheiden sich als schwarze Schwefelmetalle, z. Th. fest an der Flaschenwandung haftend, ab. Man lässt die Flasche im Kochtopfe auf ca. 50° C. abkühlen, nimmt sie heraus, öffnet den Verschluss, bringt die S-Metalle auf ein Filter, wäscht mit Wasser aus, dem etwas Essigsäure und H_2S-Wasser zugesetzt worden ist, spült die S-Metalle vom Filter in eine Porzellanschale und verdampft das Wasser. Das Filter wird verascht und die Asche in die Schale gebracht, in der man jetzt (nach dem Bedecken mit einem Uhrglase) NiS und CoS durch starke HNO_3 mit kleinen Zusätzen von Salzsäure durch Erwärmen löst. Die in der Flasche gebliebene Menge der S-Metalle löst man ebenfalls in heissem Königswasser, bringt die Lösung in die Schale, setzt einen Ueberschuss von 50 %iger H_2SO_4 hinzu, dampft ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt die Lösung von dem abgeschiedenen, blassgelben Schwefel ab, übersättigt sie stark mit Ammoniak, setzt reichlich (siehe oben) $(NH_4)_2SO_4$ hinzu und fällt jetzt Ni und Co elektrolytisch mit Benutzung des Cylinders, des Konus, der Schale oder des Tiegels (siehe „elektrolytische Kupferbestimmung“). Je nach der Intensität des Stromes wird die Lösung, wenn mehrere dcg bis 2 g Ni + Co auszufällen sind, nach 6—12 Stunden dadurch auf etwa noch in der Lösung befindliches Metall geprüft, dass man 1—2 ccm mit der Pipette herausnimmt, einige ccm H_2S-Wasser hinzusetzt und im Reagensglase erhitzt; wenn hierbei keine gelbliche oder bräunliche Färbung auftritt, ist die Ausfällung beendet. (Beson-

[1]) Verfahren von Fresenius und Bergmann.

ders zu beachten ist, dass geringe Mengen von Nitraten oder Chloriden in der Lösung die vollständige Ausfällung durch den Strom sehr erheblich verzögern.) Das Auswaschen geschieht ohne Stromunterbrechung. Man spült die Kathode wiederholt mit reinem Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol ab, trocknet Schale bezw. Tiegel auf dem kochenden Wasserbade, den Cylinder bezw. den Konus über einer erhitzten Schale und wägt nach einer halben Stunde. (Verfasser hält die vielfach empfohlene Benutzung von Aether zum Trocknen von elektrolytischen Metallniederschlägen für ganz überflüssig, zumal Aether ein Sauerstoffüberträger ist.) Elektrolytisch gefälltes Nickel ist metallisch rein und besitzt eine gelblich-graue Farbe; Kobalt ist dunkler grau und enthält nach Cl. Winkler[1]) stets etwas Sauerstoff, und zwar bis zu 1,88 % der ganzen Kobaltmenge als $Co_2O_3 + 2H_2O$. Die Genauigkeit der technischen Bestimmung wird hierdurch nicht nennenswerth beeinträchtigt.

Bei der schnellen elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Kobalt durch einen Strom von 1—1,5 Ampère erwärmt sich die Lösung stark und verliert viel Ammoniak; um dies zu verhindern, kühlt man z. B. den als Kathode dienenden Tiegel durch Einstellen in eine z. Th. mit Wasser gefüllte Platinschale.

Vor der Einführung der Elektrolyse fällte man Ni und Co allgemein aus der Lösung der S-Metalle durch Uebersättigen mit reinem Aetznatron, Erhitzen und Zusatz von Chlor- oder Bromwasser als Hydrate der Sesquioxyde ($Ni(OH)_3$ und $Co(OH)_3$, wusch den auf einem aschenfreien Filter gesammelten Niederschlag anhaltend mit heissem Wasser aus, trocknete ihn, veraschte das Filter in einem kleinen und ausschliesslich hierzu benutzten Platintiegel und reducirte darin die Oxyde durch fortgesetztes und starkes Glühen im H-Strome. Wegen des unvermeidlichen Alkalirückhaltes musste das schwammige Metall mit heissem Wasser extrahirt und dann im Luftbade getrocknet werden. Wo elektrolytische Einrichtungen fehlen, ist diese Methode auch jetzt noch durchaus angebracht. —

Besonders langwierig ist die genaue Ni- und Co-Bestimmung in eisenreichen Substanzen, weil der Niederschlag von basischem Ferriacetat (bezw. Sulfat) selbst aus stark verdünnter Lösung erhebliche Mengen von Ni und Co mitreisst und sich erst nach 4—5 maliger Fällung (z. B. bei der Analyse von Nickelstahl) fast frei davon abscheidet. Dieser grosse Uebelstand ist durch die Aethermethode

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1894: „Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt".

von J. Rothe[1]) (stellvertret. Vorsteher der Kgl. chemisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin) vom Jahre 1892 vollständig beseitigt! Das Verfahren (siehe „Eisen" S. 10 u. f.) verlangt das Vorhandensein des Fe als Fe_2Cl_6 in koncentrirter salzsaurer Lösung. Man dampft das Filtrat vom H_2S-Niederschlage ein, oxydirt mit HNO_3, dampft auf dem Wasserbade ab, wiederholt dies mit 30—50 ccm Salzsäure, bringt die dickflüssige Lösung in den Rothe'schen Schüttelapparat (neuerdings ein Doppelscheidetrichter, dessen untere Kugel seitlich tubulirt ist) und spült 3 mal mit kleinen Portionen reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 (20 %ige) nach. Bei hohem Eisengehalte der Substanz (z. B. nickelarmer Pyrit oder Magnetkies) setzt man darauf für je 1 g vermuthetes Fe 6 ccm mit Aether (durch Schütteln unter Abkühlung) gesättigter, rauchender Salzsäure hinzu; bei mässigem Eisengehalte ist dieser Zusatz nicht nöthig. Dann lässt man 75—100 ccm alkoholfreien Aether einfliessen, kühlt den Apparat unter der Wasserleitung ab, schüttelt ihn kräftig und überlässt ihn 5 Minuten der Ruhe. Alles Eisen (bis auf 1—2 mg) geht in den Aether, Ni, Mn, Al und fast alles Co in die wässrigsalzsaure Lösung. Durch wiederholtes Ausschütteln der nach dem Ablassen der wässrigsalzsauren Lösung in der oberen Kugel verbliebenen Aether-Fe_2Cl_6-Lösung mit je 10 ccm der mit Aether gesättigten Salzsäure von 1,1 spec. Gew. lässt sich alles Kobalt in kurzer Zeit daraus entfernen. Zuletzt schüttelt man die in der unteren Kugel befindliche wässerigsalzsaure Lösung zur Entfernung des geringen Eisenchloridrückhaltes mit 75—100 ccm Aether aus, lässt sie in eine flache Porzellanschale (15 cm Durchmesser) fliessen, setzt einen Ueberschuss von 50 %iger H_2SO_4 hinzu, bedeckt, erwärmt zur Verflüchtigung des gelösten Aethers gelinde ($^1/_4$ Stunde) auf dem Wasserbade, dampft ab, wiederholt dies mit Zusatz einiger ccm Wasser, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt die Lösung mit viel Ammoniak und Ammoniumsulfat und elektrolysirt (siehe oben). Wenn viel Mangan, Aluminium, Magnesium, auch etwas Zink in der Substanz enthalten ist, fällt man zweckmässig die Thonerde durch Na-Acetat und Kochen, aus dem mit Ammoniumacetat und Essigsäure versetzten Filtrate Ni und Co als S-Metalle in der Druckflasche (siehe oben), löst etwa mitgefallenes Zn S durch Behandeln der S-Metalle mit heisser, verdünnter und mit H_2S-Wasser versetzter Salzsäure, löst das reine Ni S und Co S in Königswasser, dampft die Lösung mit überschüssiger H_2SO_4 ab und elektrolysirt schliesslich. Nach einem älteren, von Mackintosh[2]) empfohlenen und

[1]) Mitthlgn. der Kgl. techn. Versuchsanstalten 1892 (10), S. 132. — Chemiker-Ztg. 1892 R. S. 277. Mitthlgn. des Ver. z. Beförd. des Gewerbfleisses 1893 (Aprilheft).

[2]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 508.

für technische Zwecke hinreichend genauen Verfahren bestimmt man Ni und Co in armen und eisenreichen Substanzen (Magnetkiesen etc.), indem man das salzsaure Filtrat vom H_2S-Niederschlage mit Ammoniak schwach übersättigt, reichlich $(NH_4)_2S$ zusetzt, erwärmt und dann mit einem grossen Ueberschusse von 5 %iger Salzsäure einige Zeit digerirt; FeS, ZnS, MnS, Al_2O_3 und Spuren von NiS und CoS gehen in Lösung. Der mit schwach salzsaurem H_2S-Wasser ausgewaschene Niederschlag (NiS, CoS, wenig FeS) wird in Königswasser gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 abgedampft, bis Dämpfe von H_2SO_4 entweichen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, Ammoniak zugesetzt und Ni + Co elektrolytisch abgeschieden. In Erzen mit hohem Mangangehalte bestimmt W. Witter[1]) Ni und Co in folgender Weise: Fe und Al werden wie gewöhnlich als basische Acetate gefällt, aus den vereinigten Filtraten Ni, Co und Mn durch Natron und Bromwasser in der Wärme niedergeschlagen, gelöst und die Lösung elektrolysirt. Nachdem (nach mehreren Stunden) das meiste Ni und Co ausgefällt ist, wird der Konus abgespült, getrocknet und gewogen. Die Flüssigkeit im Becherglase wird mit Zusatz von Salzsäure erwärmt, bis sich alles Mangandioxydhydrat gelöst hat, dann ammoniakalisch gemacht, $(NH_4)_2S$ zugesetzt, wieder erwärmt, mit 5 %iger Salzsäure angesäuert (wobei alles MnS in Lösung geht), filtrirt u. s. w. wie oben. Man erhält so alles vom Mangandioxyd zurückgehaltene Ni und Co, das demselben selbst bei sehr lange fortgesetzter Elektrolyse nicht vollständig entzogen werden kann.

II. Trennung von Nickel und Kobalt.

1. Durch Kaliumnitrit (nach Fischer und Stromeyer).

Man löst das elektrolytisch gefällte Gemisch beider Metalle von der Elektrode durch heisse, verdünnte HNO_3 (1 Vol. Säure v. sp. G. 1,2 : 3 Vol. Wasser) und dampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ab. Den Rückstand nimmt man mit wenigen ccm Wasser auf, setzt etwa 5 g Kaliumnitrit (in kaltgesättigter wässriger Lösung) und so viel Essigsäure hinzu, bis salpetrige Säure entweicht. Das Kobalt scheidet sich als bräunlichgelbes Kobalti-Kaliumnitrit ab; nach etwa 24 Stunden ist die Abscheidung eine vollständige. Man filtrirt alsdann und wäscht die Kobaltverbindung mit einer kaltgesättigten Lösung von K_2SO_4 aus, löst sie in heisser, verdünnter Schwefelsäure, dampft die rosenrothe Lösung auf dem Wasserbade ab, spült sie in einen grossen Platintiegel, übersättigt sie stark mit Ammoniak,

[1]) Freundliche Privatmittheilung.

setzt reichlich $(NH_4)_2SO_4$ hinzu, fällt das Kobalt elektrolytisch und ermittelt den Nickelgehalt der Substanz aus der Differenz. Hatte man Ni + Co durch Reduktion der Sesquioxyde im Platintiegel bestimmt, so schüttet man den Metallschwamm aus, löst ihn u. s. w. und wägt den Tiegel zurück; etwas Ni und Co legirt sich bei dem starken Glühen im H-Strome oberflächlich mit dem Platin.

Diese Methode ist für alle Fälle geeignet, namentlich wenn viel Kobalt neben wenig Nickel vorhanden ist.

Aus dem Filtrate vom Kobalti-Kaliumnitrit kann man durch Erhitzen mit Salzsäure im Ueberschuss, Verdünnen, Uebersättigen mit Natron, Zusatz von Bromwasser und Erwärmen das Nickel als Trihydroxyd fällen, dieses auswaschen, trocknen und im H-Strome reduciren; oder in verdünnter H_2SO_4 und wässriger SO_2 lösen, abdampfen und das reine Ni durch Elektrolyse abscheiden.

2. Durch Nitroso-β-Naphtol (nach Ilinski und von Knorre)[1]).

Dieses bildet mit Nickel und Kobalt Verbindungen, von denen die Co-Verbindung, $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$, in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. Man dampft die Lösung beider Metalle in verdünnter HNO_3 mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 ab und treibt die HNO_3 vollständig aus. Den Rückstand löst man in Wasser, setzt 5 ccm gew. Salzsäure hinzu, erwärmt die Lösung und macht so lange Zusätze einer frisch bereiteten, heissen Lösung von Nitroso-β-Naphtol[2]) in 50 %-iger Essigsäure, bis nach dem Absetzen des Niederschlages ein erneuter Zusatz des Fällungsmittels keine Fällung mehr bewirkt. Nach mehrstündigem Digeriren in gelinder Wärme filtrirt man den sehr voluminösen Niederschlag, der aus der Kobalti-Verbindung und viel Nitroso-β-Naphtol besteht, ab, wäscht ihn zuerst mit kalter, dann mit erwärmter 12%-iger Salzsäure und schliesslich mit heissem Wasser aus. Das Filter wird dann zusammengelegt, in einen gewogenen Platintiegel gebracht, der Deckel aufgelegt und der Tiegel durch einen Blaubrenner mit grosser Flamme erhitzt. Wenn keine brennbaren Dämpfe mehr entweichen, nimmt man den Deckel ab, legt den Tiegel schräg und äschert die schwer verbrennliche, koksartige Kohle vollständig ein, was längere Zeit ($^1/_2$—1 Stunde) erfordert. Wenn man hierbei für reichlichen Luftzutritt sorgt, bleibt das Co als Co_3O_4 von schwarzer Farbe zurück; durch reducirende Verbrennungsgase kann eine erhebliche Bildung von CoO und sogar von metallischem Kobalt eintreten:

$$Co_3O_4 \times 0{,}7344 = \text{Kobalt}.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1885, S. 699. — Ztschr. f. angew. Chemie 1893, Heft 9 (von Knorre).

[2]) Von C. A. F. Kahlbaum, Berlin SO., Schlesische Str., oder E. Merck, Darmstadt, zu beziehen.

Die Methode giebt vorzügliche Resultate; wegen des bedeutenden Volumens der Kobaltiverbindung fällt man grössere Mengen von Kobalt besser nach der Nitritmethode 1.

Kobaltnachweis. Man versetzt die von HNO_3 freie, salzsaure Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, erwärmt, setzt frisch bereitete Nitroso-β-Naphtollösung hinzu und kocht, wodurch sich dann das schön purpurrothe Kobalti-Nitroso-β-Naphtol abscheidet; ganz geringe Spuren fallen erst nach einigem Stehen aus. Etwa ausgeschiedenes, braunes Nitroso-β-Naphtol kann durch Erwärmen in 50%-iger Essigsäure gelöst werden.

Nickelnachweis. Man versetzt die ammoniakalische, NH_4Cl enthaltende nickelhaltige Kobaltlösung mit etwas unterchlorigsaurem Natrium und erwärmt, wodurch sich das Co schnell oxydirt und dann in der dunkelrothgelben Lösung hauptsächlich als Luteo-Salz enthalten ist. Wird die abgekühlte und verdünnte Lösung mit etwas Kalilauge versetzt, so trübt sie sich bei Gegenwart von Nickel durch Abscheidung von Nickeloxydulhydrat.

Specielle Methoden.

1. Für Erze etc. Arsen- und antimonhaltige Erze und Speisen löst man in der Wärme in HNO_3, Königswasser oder (nach Hampe) in HNO_3 und Weinsäure; der Zusatz von Weinsäure (Hampe nimmt für 1 g Speise etc. 30 ccm gew. HNO_3 und 10 g Weinsäure!) empfiehlt sich besonders, wenn eine vollständige Analyse der Substanz ausgeführt werden soll. Für die gewöhnlich vorzunehmende Bestimmung von Cu, Ni und Co empfiehlt sich, die Substanz zuerst zu rösten, das Röstgut in Königswasser zu lösen, die Lösung einzukochen, den Rückstand mit Salzsäure zu erwärmen, nach dem Verdünnen mit Wasser längere Zeit H_2S einzuleiten und das Filtrat vom H_2S-Niederschlage nach I weiter zu behandeln. Bei einem höheren Eisengehalte der Substanz wende man die Rothe'sche Methode an.

Nickelhaltige Pyrite, Magnetkiese und Nickelsteine werden ebenfalls am besten zuerst geröstet, das feingepulverte Röstgut in Königswasser gelöst u. s. w. wie oben.

Garnierit und ähnliche Silikate werden entweder durch Schmelzen mit dem 3—4fachen Gewicht Kalium-Natriumkarbonat und etwas Salpeter, oder mit dem 6fachen Gewichte $KHSO_4$ im Platintiegel aufgeschlossen. Die alkalische Schmelze weicht man mit Wasser auf, dampft mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne, macht die SiO_2 unlöslich, fällt aus dem salzsauren Filtrate zunächst das Cu durch H_2S und trennt im Filtrate vom CuS Al, Fe, Mn, Cu und Mg nach den unter I beschriebenen Methoden. Die mit $KHSO_4$ und etwas Salpeter erhaltene

Schmelze behandelt man mit Wasser und etwas Salzsäure, filtrirt die SiO_2 ab, fällt im Filtrat das Cu durch H_2S u. s. w. wie oben. Sehr fein geriebener Garnierit kann auch durch Kochen mit Salzsäure, Königswasser oder 50 %-iger H_2SO_4 zerlegt werden. Man kocht die schwefelsaure oder mit H_2SO_4 versetzte Lösung bis zum beginnenden Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen ein, behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, filtrirt, fällt aus dem Filtrate das Cu u. s. w.

Betriebsprobe: Das schwefelsaure Filtrat vom CuS-Niederschlage wird gekocht, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasser, abgekühlt, in ein Becherglas gebracht, mit Ammoniak stark übersättigt (wenn nöthig auch noch $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt) und Ni + Co auf dem Konus elektrolytisch niedergeschlagen. Die reichlich vorhandene Thonerde und Magnesia, auch das Mangan stören hierbei nicht; wenn reichlich Eisen vorhanden ist, kann etwas Eisen metallisch in das Nickel und Kobalt gehen. Man prüft hinterher die salpetersaure Lösung von Ni und Co durch Uebersättigen mit Ammoniak, filtrirt etwa abgeschiedenes Eisenhydroxyd ab, wägt es als Fe_2O_3 und bringt die berechnete Menge Eisen ($Fe_2O_3 \times 0{,}7$ = Eisen) in Abzug.

Garnierit enthält: 9—17 % NiO (inkl. CoO), 41—46 % SiO_2, 5—14 % Fe_2O_3, 1—7 % Al_2O_3, 6—9 % MgO und 8—16 % H_2O (Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II).

Nickelkupfersteine. a) Man löst 1—2 g Substanz in Königswasser, kocht ein, erwärmt den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser hinzu, kocht, fällt das Cu durch Natriumthiosulfat und führt das CuS durch Rösten im Porzellantiegel in CuO über (siehe S. 199). Aus dem Filtrate vom CuS wird die SO_2 fortgekocht, das Ferrisalz oxydirt, die erkaltete Lösung mit NaHO neutralisirt, Natriumacetat zugesetzt u. s. w., wie unter I beschrieben. Wenn der Stein bleihaltig ist, dampft man die Lösung in Königswasser mit H_2SO_4 ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt das $PbSO_4$ ab, kocht das Filtrat, setzt $Na_2S_2O_3$ hinzu u. s. w. wie oben.

b) Man röstet 1—2 g, löst das Röstgut in Königswasser, dampft die Lösung ab und wiederholt dies mit Salzsäure (20—40 ccm), bringt die koncentrirte Lösung in den Rothe'schen Schüttelapparat (siehe I), fällt aus der mit H_2SO_4 eingedampften Lösung (von Cu, Ni, Co, Mn) das Kupfer elektrolytisch, dampft die entkupferte Lösung zur Austreibung der HNO_3 ab, nimmt mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak und fällt Ni + Co auf dem Konus. Etwa vorhandenes Zink wird aus der entkupferten Lösung nach dem Neutralisiren mit Ammoniak (schwach mineralsauer zu machen) und dem Verdünnen durch Einleiten von H_2S als ZnS gefällt. Kleine Mengen von Blei finden sich bei Cu, Ni und Co und werden beim Eindampfen mit H_2SO_4 abgeschieden;

wenn der Pb-Gehalt mehr als einige Zehntelprocente beträgt, fällt man besser Cu und Pb zusammen aus der salzsauren, verdünnten Lösung durch H_2S, trennt die S-Metalle in bekannter Weise (Pb als $PbSO_4$ bestimmt, das Cu elektrolytisch als Metall), kocht aus dem Filtrate von den S-Metallen den H_2S fort, oxydirt, dampft ein und schüttelt die koncentrirte Lösung mit Aether aus.

Schlacken (z. B. nickelhaltige Kupferraffinirschlacken etc.) zerlegt man durch Königswasser, dampft ab, behandelt das Filtrat von der SiO_2 mit H_2S, filtrirt, oxydirt durch HNO_3 nach dem Fortkochen des H_2S, neutralisirt mit NaHO, fällt Fe und Al in gewöhnlicher Weise, fällt aus dem Filtrate durch NaHO und Brom die Trihydroxyde von Ni und Co, löst dieselben und bestimmt die Metalle durch Elektrolyse bei Gegenwart von Mangan.

Smalte. 1 g des feinen Pulvers wird in der Platinschale mit 5 ccm 50 %-iger H_2SO_4 verrührt, etwa 20 ccm Flusssäure zugesetzt, 1 Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgedampft und bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen über dem Finkener-Thurme (Fig. 75 S. 235) erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, etwa abgeschiedenes $PbSO_4$ abfiltrirt und in das Filtrat H_2S eingeleitet, wobei As, Cu, Bi ausfallen können. Nach dem Fortkochen des H_2S wird das Fe im Filtrate durch HNO_3 oxydirt und späterhin als basisches Acetat zusammen mit der Thonerde abgeschieden, aus dem Filtrate hiervon Co (Ni und Mn) durch NaHO und Bromwasser gefällt, die Oxyde ausgewaschen, in verdünnter H_2SO_4 und SO_2 gelöst, nach dem Abdampfen u. s. w. Co und Ni elektrolytisch gefällt, die Flocken von MnO_2-Hydrat auf einem Filter gesammelt, getrocknet, das Filter verascht und das stark geglühte Mn_3O_4 gewogen. Co und Ni werden vom Konus gelöst und nach Methode 1 mittelst Kaliumnitrit getrennt u. s. w.

Schwefel bestimmt man in Erzen, Steinen und Speisen nach dem Verfahren von Hampe (siehe S. 213).

2. Für Handelsnickel. Das Metall kommt als gefritteter Metallschwamm (in kleinen Würfeln und in schweren Cylindern von ca. 50 mm Durchmesser und 30 mm Höhe), ferner im geschmolzenen Zustande (in Form von Anodenplatten und von Granalien) in den Handel.

Der Gehalt an Verunreinigungen (Fe, As, S, Si, C bez. Kohle) pflegt unter 1 % zu betragen; Kobalt findet sich immer vor (meist ca. 1 %, häufig bedeutend höher, Mangan gelangt durch das Raffinirverfahren (von Krupp in Berndorf, Basse & Selve in Altena, Henry Wiggin in Birmingham) in das Metall und ist kaum als Verunreinigung zu bezeichnen. Spuren von Magnesium (ca. 0,1 %) sind in dem nach dem Patente Fleitmann hergestellten, geschmolzenen Nickel enthalten. Zinn

wird selten angetroffen; W. Witter[1]) fand grössere Zinngehalte in japanischem Würfelnickel. Geschmolzenes Nickel kann bis zu mehreren Procenten Kohlenstoff und etwas Silicium enthalten, in dem gefritteten Metall scheint der C überwiegend nichtgebunden enthalten zu sein. Von der Reduktion des Ni O durch Mehl etc. herrührend fanden sich im Würfelnickel geringe Mengen von Ca O, Al_2O_3, Alkalien und Sand.

Nickelkupfer mit bis zu 30 % Kupfer, in der Farbe nicht von Nickel zu unterscheiden, wird von einigen Werken (für die Neusilberfabriken) hergestellt und in Granalien in den Handel gebracht.

Analyse. Von Würfelnickel und dem englischen Nickel in Cylinderform schlägt man mit einem scharfen Meissel kleine Stücke ab; Granalien verwendet man als solche oder theilt sie mit dem Meissel, von Anodenplatten entnimmt man Bohrspähne. Durch Auflösen von ca. 1 g Substanz in HNO_3 im grossen Reagensglase, Verdünnen mit Wasser und Kochen prüft man auf einen etwaigen Zinngehalt; wenn solches vorhanden ist, löst man 5 g Metall in 40 ccm HNO_3 (spec. Gew. 1,4) in der Schale, verfährt wie bei der Bronzeanalyse (S. 237 u. f.), glüht die SnO_2 im Platintiegel und behandelt sie zur Verflüchtigung von etwa beigemischter SiO_2 nach dem Wägen mit etwas Flusssäure und 1 Tropfen H_2SO_4. Das Filtrat von der Metazinnsäure dampft man mit überschüssiger H_2SO_4 ab u. s. w. wie nachstehend. Von in HNO_3 nahezu klar löslichem Metall wägt man 10 g ab, übergiesst in einer bedeckten Porzellanschale mit 70 ccm HNO_3 (vom spec. Gew. 1,4) und 10 ccm Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung, setzt 40 ccm 50%-ige H_2SO_4 hinzu, dampft ab und erhitzt schliesslich über dem Finkenerthurme (S. 235) oder auf dem Sandbade bis zum beginnenden Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen. Der erkaltete Rückstand wird mit 150 ccm Wasser unter Umrühren auf dem kochenden Wasserbade gelöst und die Kieselsäure (Sand, etwas Kohle) abfiltrirt. [Geschmolzenes Nickel enthält Silicium. Wenn das Metall viel Kupfer enthält, wird dasselbe aus der Sulfatlösung nach Zusatz von etwas HNO_3 (z. B. in der Classen'schen Schale) elektrolytisch ausgefällt (siehe „elektrolytische Cu-Bestimmung" S. 185 u. f.)] Das Filter mit der Kieselsäure wird in einem gewogenen Platintiegel verascht, die gewogene SiO_2 mit Flusssäure und 1 Tropfen H_2SO_4 erst längere Zeit mässig erwärmt (Sand löst sich sehr langsam), abgedampft, die H_2SO_4 verjagt, geglüht und der meist aus wenig Fe_2O_3 bestehende Rückstand gewogen. Man leitet in die warme Sulfatlösung längere Zeit H_2S und fällt dadurch das Cu als Cu S, löst dasselbe in HNO_3 (siehe „Kupfer"), fällt das Cu elektrolytisch und setzt die Elektrolyse etwas länger, als zur Cu-Fällung nöthig,

[1]) Freundliche Privatmittheilung.

fort, um vorhandenes Arsen nachzuweisen. Handelt es sich nur um einige mg Cu, so führt man das Cu S durch Rösten im Porzellantiegel in Cu O über und wägt dieses. Wenn sich Arsen nachweisen lässt, bringt man das aus 10 oder 20 g Metall erhaltene HNO_3-freie Sulfat in einen Kolben, setzt 5—10 g $FeSO_4$ + aq, viel reine und rauchende Salzsäure hinzu und destillirt das Arsen als $AsCl_3$ ab (siehe „Arsen"). Das Filtrat vom Cu S wird eingedampft, dadurch der H_2S entfernt, abgekühlt und im Messkolben zu 500 ccm aufgefüllt. Aus 100 ccm hiervon (2 g Substanz entsprechend) fällt man Ni + Co elektrolytisch auf dem Konus (siehe I), wägt beide Metalle, bestimmt das Co als Co_3O_4 nach der Methode von Ilinski und von Knorre (siehe II), filtrirt die von Ni und Co befreite Lösung und fällt etwa vorhandenes Mg durch Zusatz einiger Tropfen wässriger Phosphorsäure. Zur Bestimmung von Eisen und Mangan werden die übriggebliebenen 400 ccm Lösung (8 g Substanz entsprechend) in einem Becherglase mit 1—2 Liter Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in einem Kochtopfe angewärmt, stark mit Ammoniak übersättigt, die geklärte Lösung nach einigen Stunden abgehebert und der Niederschlag auf einem eisenfreien Filter gesammelt und kurze Zeit ausgewaschen. Man löst ihn in heisser schwacher Salzsäure, verdünnt die Lösung stark und fällt nochmals mit Ammoniak, löst wieder in Salzsäure, übersättigt die verdünnte Lösung in einer Porzellanschale stark mit Ammoniak, erwärmt, filtrirt, wäscht aus, trocknet das Filter, verascht es in einem gewogenen Porzellantiegel, glüht stark bei gutem Luftzutritte und wägt das Gemisch von Fe_2O_3 und Mn_3O_4. Die Oxyde werden dann in Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen, in eine Porzellanschale gespült, auf ca. 70° erhitzt, KJ zugesetzt, umgerührt, abgekühlt und das freie Jod bei Gegenwart von Stärkelösung mit einer gestellten Lösung von Natriumthiosulfat[1]) titrirt. Das so ermittelte Fe_2O_3 wird in Abzug gebracht, der Rest ist Mn_3O_4. Wenn reichlich Fe und Mn vorhanden ist, trennt man beide in der bekannten Weise durch Natriumacetat, fällt aus dem Filtrate das Mn als Dioxyd oder Mn S, löst den Fe-Niederschlag nochmals in Salzsäure, fällt durch Ammoniak und wägt schliesslich das Fe_2O_3. Das Mangan wird als Mn_3O_4 oder als Mn S gewogen.

Schwefelbestimmung. Man löst 10 g in reiner HNO_3, dampft den Säureüberschuss ab, dampft 2mal mit je 100 ccm reiner Salzsäure

[1]) Man kann das Fe_2Cl_6 auch mit Zinnchlorür u. s. w. titriren, oder die Lösung mit H_2SO_4 abdampfen, mit etwas Wasser verdünnen, mit Zink reduciren und das Ferrosulfat mit Kaliumpermanganat titriren (siehe „Eisen").

zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, filtrirt, verdünnt zu etwa 300 ccm und fällt mit $BaCl_2$.

Kohlenstoffbestimmung. Die beim Auflösen von 10 g Würfelnickel in HNO_3 zurückbleibende Kohle (nebst Sand) wird auf einem Asbestfilter gesammelt, ausgewaschen, das Filter auf ein Porzellanschiffchen gebracht, getrocknet, der C im Porzellanrohre verbrannt und die entstandene CO_2 im Kaliapparate aufgefangen. $CO_2 \times {}^3/_{11} =$ Kohlenstoff. Wegen des geringen Gehaltes wird diese Bestimmung selten ausgeführt.

Geschmolzenes Nickel (Anodenplatten, Granalien) kann mehrere Procente Kohlenstoff enthalten. 3 g möglichst feine Spähne oder Körnchen werden in einem Becherglase mit einer koncentrirten Lösung von Kupferammoniumchlorid (150 g!) 24—48 Stunden, bez. bis zur vollständigen Auflösung des Nickels auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, der Rückstand auf ein Asbestfilter gebracht, ausgewaschen u. s. w. wie oben. Das Nickel scheint nur graphitischen Kohlenstoff zu enthalten. Die Bestimmung der im Würfelnickel vorkommenden geringen Mengen von Thonerde, Kalk und Alkalien bietet keine Schwierigkeiten, ist aber sehr zeitraubend und wird deshalb bei technischen Untersuchungen nicht ausgeführt.

3. Für metallisches Kobalt. Das Metall kommt in Würfeln in den Handel und enthält nur geringe Mengen von Verunreinigungen (Ni, Fe, Cu, Kohle, Sand); es besitzt keine technische Bedeutung und wird wegen seines hohen Preises auch nicht zur Herstellung von Legirungen verwendet.

Analysen von Handelsnickel (vom Verf.).

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Ni	97,08	98,21	98,58	96,86	97,48	95,17	92,58
Co	0,89	1,19	0,75	1,26	1,05	1,71	0,94
Cu	0,15	0,07	0,10	0,06	0,06	1,13	3,77
Mn	—	—	—	—	—	0,91	1,49
Fe	1,22	0,25	0,24	1,05	0,79	0,58	0,31
Sb	—	—	—	—	—	—	0,04
As	—	—	—	—	—	Spur	Spur
Pb	—	—	—	0,40	—	—	—
S	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
C	0,02	Spur	Spur	0,09	Spur	0,22	0,18
Si	—	—	0,26	—	—	—	—
SiO_2	0,35	0,24	—	0,10	0,38	0,16	0,39
Al_2O_3	0,12	Spuren	—	Spuren	0,22	0,03	0,14
CaO und Alkalien	Spuren		—		Spuren	Spuren	Spuren
P	—	—	—	—	—	—	0,05
	99,83%	99,96%	99,93%	99,82%	99,98%	99,91%	99,89%

I und II deutsches Würfelnickel, III Granalien von Königswarter & Ebell, Linden vor Hannover, IV englisches Würfelnickel, V Nickel von Landore, Cylinder-Form, VI und VII unbek. Herkunft.

Nickelfabrikate von Basse & Selve, Altena (1890) enthalten ausser Nickel und Kobalt:

	Draht	Blech	Münzplättchen	Würfelnickel
Mn	1,34	1,58	2,21	2,80
Fe	1,10	1,37	0,80	0,81
Cu	0,37	0,14	0,17	0,52
	2,81%	3,09%	3,18%	4,13%

4. Für Nickellegirungen. Es handelt sich hauptsächlich um Legirungen mit Kupfer (Münzlegirungen, z. B. deutsche, mit 75% Cu und 25% Ni; Legirung für Geschossmäntel, ca. 80% Cu und 20% Ni) und solche mit Kupfer und Zink (Neusilber oder Argentan, Alpaccaneusilber, Nickelin etc.).

Man löst 1 g Späne in 10—15 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.) in einer bedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbade, dampft die Lösung mit 5 ccm 50%-iger H_2SO_4 ab, bringt etwa abgeschiedenes Bleisulfat (aus dem Handelszink stammend) auf ein Filter und fällt aus dem mit etwas HNO_3 versetzten Filtrate hiervon das Cu im Tiegel oder der Schale elektrolytisch (siehe „Kupfer" S. 193 u. f.). (Wenn man das Cu durch H_2S als CuS fällen will, verdünnt man das Filtrat vom $PbSO_4$ zu ca. 300 ccm und setzt 30—50 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,124) hinzu, um Mitfallen von ZnS zu vermeiden. Hat man diesen Zusatz unterlassen, so wäscht man den CuS-Niederschlag zuerst mit Salzsäure aus, der etwas H_2S-Wasser zugesetzt ist, und dann mit stark verdünntem H_2S-Wasser, das mit 1 Tropfen H_2SO_4 angesäuert ist. Das Filtrat wird abgedampft, die zurückbleibende Sulfatlösung etwas verdünnt, mit Ammoniak beinahe neutralisirt, zu 4—500 ccm verdünnt und zur Ausfällung des Zn als ZnS längere Zeit (1—2 Stunden) H_2S eingeleitet.) Die vollständig entkupferte Lösung aus dem Tiegel oder der Schale wird bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4 abgedampft und dadurch alle HNO_3 ausgetrieben; den erkalteten Rückstand nimmt man mit etwa 100 ccm Wasser auf, neutralisirt nach Zusatz eines Streifens Kongorothpapier bis zur ganz schwach sauren Reaktion der Flüssigkeit, verdünnt stark und fällt das Zn durch H_2S (siehe „Zink"). Das ZnS wird nach 12 Stunden abfiltrirt und mit verdünntem H_2S-Wasser ausgewaschen, in dem einige g $(NH_4)_2SO_4$ gelöst sind. Man bringt das Filtrat in eine Porzellanschale, setzt 5 ccm H_2SO_4 hinzu (um Abscheidung von NiS beim Eindampfen zu vermeiden), dampft bis zu etwa 100 ccm Vol. ab, bringt die abgekühlte Flüssigkeit in ein etwa 200 ccm

fassendes Becherglas, setzt 50 ccm starkes Ammoniak hinzu, kühlt ab und fällt Ni + Co auf dem Konus. Eisen und Mangan scheiden sich hierbei ab, werden aus der von Ni und Co befreiten Lösung abfiltrirt und, wie unter „Nickelanalyse" beschrieben, getrennt und bestimmt. An der Anode haftendes Mangandioxydhydrat wird mit dem Gummiwischer losgerieben. Eine Trennung von Nickel und Kobalt ist nicht nothwendig.

Kupfernickel- und Neusilber-Analysen (vom Verf.).

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu	79,68	58,02	60,01	61,60	65,78	62,09	70,94
Ni + Co	20,02	24,91	22,69	17,00	11,43	7,47	4,99
Zn	—	16,68	16,62	20,94	22,19	29,61	23,63
Mn	0,24	—	—	0,18	—	—	—
Fe	0,05	0,25	0,48	0,10	0,26	0,25	0,21
Pb	—	0,11	0,16	0,20	0,24	0,53	0,24
	99,99%	99,97%	99,96%	100,02%	99,90%	99,95%	100,01%

I Kupfernickellegirung zu Geschosshülsen, II und III Alpaccaneusilber von Krupp in Berndorf, IV—VII Prima-, Sekunda-, Tertia- und Quarta-Neusilber. V—VII für Versilberung (Alfénide) bestimmt.

In Neusilber und ähnlichen Legirungen findet sich manchmal auch etwas Zinn (zur Verbesserung der Metallfarbe zugesetzt), das sich beim Auflösen der Substanz, Verdünnen der Lösung und Kochen zu erkennen giebt. Man bestimmt es wie in einer Bronze (siehe S. 238). Kupfernickellegirungen für Maschinentheile enthalten nicht selten einige Procente Aluminium; bei der Analyse scheidet man zuerst das Cu elektrolytisch ab, dann das Ni aus der stark mit Ammoniak übersättigten, vorher von HNO_3 befreiten Lösung ebenfalls auf elektrolytischem Wege, neutralisirt dann die durch Thonerdehydrat getrübte Lösung mit Essigsäure, verdünnt, kocht, filtrirt ab, wäscht aus, glüht und wägt die durch etwas Fe_2O_3 verunreinigte Thonerde, schliesst sie durch Schmelzen mit dem 6 fachen Gewichte $KHSO_4$ im Platintiegel auf, löst die Schmelze in heisser, verdünnter H_2SO_4, reducirt das Ferrisalz durch Zink und titrirt das Fe mit Kaliumpermanganat.

Alfénide und Alpaccasilber (galvanisch versilbertes Neusilber).

Zur Bestimmung des Silberüberzuges auf der Waare hängt man die gutgereinigten Gegenstände (Löffel, Gabeln etc.) in einen mit 2—3%-iger KCy-Lösung gefüllten Cylinder an Eisen- oder Platindrähten ein (die mit dem + Pol der Stromquelle verbunden sind) und fällt das Silber galvanisch auf einem als Kathode benutzten dünnen Kupferblechstreifen. Die entsilberten Gegenstände werden herausgenommen, die Lösung unter einem gutziehenden Abzuge mit Salzsäure im Ueber-

schuss versetzt (Blausäure-Entwicklung!) und zur Abscheidung das Ag als AgCl abgedampft; das Kupferblech mit dem darauf niedergeschlagenen Silber wird in HNO_3 gelöst und das Silber aus der verdünnten Lösung durch einen kleinen Ueberschuss von Salzsäure gefällt. (Der Zahlenstempel auf den Fabrikaten giebt die Menge Silber in g an, welche auf 1 Dutzend der betreffenden Gegenstände aufgelegt ist.)

Abbeizen der Silberauflage durch HNO_3 ist nicht möglich, weil die betreffende Neusilberlegirung immer wieder Silber aus der Lösung auf sich niederschlägt. Abschaben des Silbers mit geeigneten Instrumenten ist sehr langwierig, ergiebt auch leicht ein zu niedriges Resultat, weil durch die, der Versilberung vorangehende, „Verquickung" des nickelreicheren Neusilbers etwas von dem galvanisch niedergeschlagenen Silber ziemlich tief in die Legirung eindringt. Wenn die zu untersuchenden Gegenstände zerstört werden dürfen, kann man sie auch vollständig in HNO_3 lösen u. s. w., oder im Tiegel im Kokswindofen einschmelzen, einen Barren giessen, ihn wägen, eine abgewogene Menge Bohrspäne davon in HNO_3 auflösen und in der Lösung das Silber bestimmen.

5. Für Eisen-Nickel-Legirungen (Nickelstahl). Siehe „Eisen" S. 78 u. f. Man bestimmt den Nickelgehalt am schnellsten und genauesten nach dem unter I. beschriebenen Rothe'schen Verfahren, das auch von Ledebur empfohlen wird.

6. Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenfabrikaten. Man beizt den Nickelüberzug mit heisser, verdünnter HNO_3 (1 Vol. v. 1,2 spec. Gew. + 1 Vol. Wasser) herunter, dampft die Lösung zur Trockne ab, wiederholt dies 2 mal mit Salzsäure, trennt Ni und Fe durch das Rothe'sche Verfahren und bestimmt das Nickel elektrolytisch.

7. Nickelbestimmung in Bädern für galvanische Vernickelung. Lecoeuvre[1]) titrirt das Nickel in der schwach ammoniakalisch gemachten Lösung mit einer 10 %-igen KCy-Lösung (1 ccm = 22—23 mg Ni), deren Titer mit einer Auflösung von reinem Nickelammoniumsulfat (mit 14,93 % Nickelgehalt) gestellt worden ist. Man bringt die abgemessene Menge Nickellösung in einen Kolben, macht sie mit 5 %-igem Ammoniak schwach alkalisch und lässt unter beständigem Umschütteln so lange KCy-Lösung aus der Bürette einfliessen, bis die Lösung plötzlich durchscheinend und gelblich wird. Von Nickelbädern, die gewöhnlich annähernd 10 g Ni im Liter enthalten, wendet man 100 ccm an und erreicht nach Lecoeuvre eine Genauigkeit bis auf 0,02 g pro Liter. — In längere Zeit benutzten Bädern, die durch Fe, Cu, Zn etc. verunreinigt sind, bestimmt man den Ni-Gehalt und die Verunreinigungen auf dem gewöhnlichen gewichtsanalytischen Wege.

[1]) Berg- u. Httnm. Ztg. 1895, S. 122; Revue univers. 1894, Decbr., p. 331.

Mangan.

Von den zahlreichen, eigentlichen Manganerzen besitzen nur die oxydischen („Braunstein") technische Bedeutung, von diesen speciell der Pyrolusit oder Weichmanganerz, MnO_2, und der Psilomelan, Hartmanganerz, nach Rammelsberg $RO.4MnO_2$ (worin R = Mn, Ba und K_2), der gewöhnlich auch noch etwas SiO_2 und kleine Mengen von Cu, Co, Mg und Ca enthält. Etwa $^9/_{10}$ aller Manganerze und manganhaltigen Erze werden im Eisenhüttenwesen zur Herstellung von Eisen-Mangan-Legirungen (Spiegeleisen und Ferromangan) verbraucht, während der Rest in der chemischen Industrie (Chlor- und Chlorkalkfabrikation, Manganate und Permanganate, Glasfabrikation, Firnissbereitung u. s. w.) und in minimaler Menge zur Erzeugung von Mangan-Kupfer-Legirungen Verwendung findet.

Die Bestimmung des Mangangehaltes in Manganerzen und manganhaltigen Eisenerzen ist im Abschnitte „Eisen" (S. 12—19) ausführlich beschrieben. Als genaueste gewichtsanalytische Bestimmungsmethode ist die Bestimmung als MnS nach H. Rose zu bezeichnen; sie wird wegen ihrer Umständlichkeit nur bei der Ausführung ganzer Analysen und bei Schiedsproben angewendet. Von den unter „Eisen" aufgeführten maassanalytischen Methoden ist die von Volhard am verbreitetsten und für die Untersuchung aller manganhaltigen Substanzen anwendbar.

Ueber Eisen-Mangan-Legirungen siehe „Eisen" S. 71—77. Die Untersuchung der Mn-Cu-Legirungen ist S. 236 (Mangankupfer) und S. 240 (Manganbronze) beschrieben. Untersuchungsmethoden für „Braunstein" finden sich in Bd. I, „Die Industrie des Chlors", S. 421—426.

Chrom.

Der in grossen Massen vorkommende Chromeisenstein (annähernd nach der Formel $Cr_2O_3.FeO$ zusammengesetzt) bildet das Rohmaterial für die Herstellung aller Chromverbindungen und der Chrom-Eisen-Legirungen. In der Mineralsubstanz selbst ist stets mehr oder weniger Fe_2O_3, Al_2O_3 und MgO enthalten; der Cr_2O_3-Gehalt des in den Handel kommenden Erzes schwankt zwischen 30 und 62 %.

Die Werthbestimmung des Erzes geschieht allgemein durch Schmelzen einer kleinen Einwage (0,35—0,5 g) des sehr feingepulverten

Materials mit Oxydations- und Flussmitteln, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Titration der in der Lösung enthaltenen Chromsäure. Bei fast allen älteren Methoden der Aufschliessung durch Schmelzen blieb stets ein unaufgeschlossener Rest, der nochmals in Arbeit genommen werden musste und die Bestimmung zu einer langwierigen machte. Diese Schwierigkeit ist durch die Anwendung des Natriumsuperoxyds[1]) (entweder allein oder mit NaHO gemischt) vollständig beseitigt. Das für alle Cr_2O_3- oder Cr-haltigen Substanzen anwendbare Schmelzverfahren von J. Spüller und S. Kalman ist in dem Abschnitte „Eisen", S. 19, beschrieben; in der von überschüssigem NaO befreiten Lösung titrirt man die Chromsäure nach dem Verfahren von Schwarz (siehe „Eisen", S. 85).

J. Rothe[2]) schmilzt 0,5 g des sehr fein gepulverten Erzes mit dem 4fachen Gewichte einer Mischung von gleichen Theilen Salpeter und vorher entwässertem NaHO im Platintiegel, erhitzt nicht über dunkle Rothgluth und erreicht vollständige Zersetzung der Substanz.

In allen löslichen Chromaten titrirt man die CrO_3 nach der Methode von Schwarz, indem man mit H_2SO_4 ansäuert, abgewogenes Ferro-Ammoniumsulfat im Ueberschuss zusetzt und den Ueberschuss davon mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. Bleichromat wird nach Schwarz mit überschüssigem Mohr'schen Salz und Salzsäure innig verrieben, dann viel Wasser zugesetzt und die Lösung mit Permanganat titrirt.

Chromnachweis. Beim Schmelzen der mit Soda gemischten Substanz im Platinlöffelchen (auch auf dem Blech bezw. am Platindrahte) bei hoher Temperatur und reichlichem Luftzutritte entsteht eine gelbe Chromatschmelze, die, in Wasser gelöst, nach dem Zusatze von Essigsäure mit Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag von Bleichromat hervorruft. In Eisen und Stahl erkennt man selbst minimale Chromgehalte bei der Bestimmung des Mangans nach der Hampe'schen Chloratmethode an der Gelbfärbung des Filtrates vom Mangandioxyd.

---

[1]) Rein zu beziehen von Königswarter & Ebell, Linden vor Hannover, Merck in Darmstadt, Kahlbaum in Berlin u. A.

[2]) Freundliche Privatmittheilung.

Wolfram.

Rohmaterialien für die Darstellung des Metalls, der Wolfram-Eisen-Legirungen und der Wolframpräparate sind nur zwei Erze, der Wolframit (Wolfram), aus isomorphen Mischungen von $MnWO_4$ und $FeWO_4$ bestehend, mit bis zu 76 % WO_3 und der Scheelit (Tungstein), $CaWO_4$, mit 80,5 % WO_3. Beide kommen gewöhnlich als Begleiter des Zinnsteins vor.

Zur Bestimmung ihres Gehaltes an WO_3 zerlegt man die sehr fein gepulverten Erze durch anhaltendes Kochen mit Königswasser oder Salpetersäure, oder man schmilzt sie mit Kalium-Natrium-Karbonat m Platintiegel, wenn sie kein Arsen (Arsenkies etc.) enthalten.

a) Methode von Scheele.

1—2 g des sehr fein gepulverten und bei 100° getrockneten Minerals (Wolframit bezw. Scheelit) werden in einer Porzellanschale mit einem Ueberschusse von Salzsäure, der man zuletzt etwas Salpetersäure zusetzt, wiederholt zur Trockne verdampft und der Rückstand jedesmal bis auf ca. 120° C. erhitzt. Dann digerirt man mit Salzsäure und Wasser, bringt die fast immer durch SiO_2 verunreinigte WO_3 auf ein Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, spritzt sie in ein Becherglas, löst sie in schwach erwärmtem Ammoniak, filtrirt durch dasselbe Filter in eine gewogene Platinschale, dampft die Ammoniumwolframatlösung ab, trocknet den Rückstand scharf und führt ihn schliesslich durch starkes Glühen in gelbe Wolframsäure über.

$$WO_3 \times 0{,}7931 = \text{Wolfram}.$$

b) Methode von Berzelius.

1—2 g Substanz werden mit dem 3—4fachen Gewichte $NaKCO_3$ 1—2 Stunden im Platintiegel geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lösung mit HNO_3 neutralisirt, die CO_2 durch Erwärmen ausgetrieben, dann so lange von einer kaltgesättigten Lösung von Mercuronitrat hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und schliesslich einige Tropfen Ammoniak bis zur beginnenden Bräunung des Niederschlages zugesetzt. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit Wasser aus, dem etwas von der Mercuronitratlösung zugegeben worden ist, trocknet ihn und führt ihn durch vorsichtiges Glühen im Platintiegel (unter dem Abzuge!) in WO_3 über. Durch Abdampfen mit einigen ccm Flusssäure

und 1 Tropfen H_2SO_4 und Glühen des Rückstandes kann etwa mitgefallene SiO_2 entfernt werden.

Anmerkung. Durch Zinnstein oder Arsenkies verunreinigte Wolframite behandelt man besser nach Methode a). Zur Bestimmung des Zinns in durch SnO_2 verunreinigter WO_3 schmilzt man diese nach H. Talbott mit dem 6fachen Gewichte KCy ½ Stunde im Porzellantiegel, löst die Schmelze in heissem Wasser, sammelt und wägt das metallische Zinn und bringt die entsprechende Menge SnO_2 vom Gewichte der unreinen WO_3 in Abzug.

Die Methoden zur Untersuchung von metallischem Wolfram und Wolfram-Eisen-Legirungen sind unter „Eisen" S. 86 und 87 beschrieben. Wolframbronzen, besonders die häufiger verwendeten gelben, rothen und blauen Natriumwolframbronzen, werden nach dem in den Berichten d. dtsch. chem. Gesellsch. 15, 499 beschriebenen Verfahren von J. Philipp untersucht.

Uran.

Die besonders in der Glasfabrikation und der Porzellanmalerei verwendeten sehr werthvollen Uranpräparate (Na- und NH_4-Uranat) und das Uranylnitrat werden aus dem hauptsächlich im Erzgebirge vorkommenden Uranpecherze (Uranoxydoxydul, U_3O_8, bis zu 80 %, innig gemischt mit Pyrit, Arsenkies, Bleiglanz etc.) und in geringerer Menge aus natürlichen, wasserhaltigen Kupfer-Uran- und Calcium-Uran-Phosphaten (Kupferuranit und Kalkuranit, Uranglimmer) dargestellt.

In den Handel kommende ärmere Erze enthalten 30—60 % U_3O_8, die Uransande (von Carolina, Connecticut, Colorado) nur 8 bis 18 %.

Untersuchungsmethoden.

1. Von Heinrich Rose. Etwa 1 g feingepulverte und bei 100° getrocknete Substanz wird im Kolben mit 100 ccm starker HNO_3 erwärmt, die Lösung zur Trockne gedampft, dies mit 20 ccm Salzsäure wiederholt, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, 50 ccm gesättigte wässrige SO_2 zugesetzt, zur Reduktion der As_2O_5 erwärmt, eingekocht und in die wieder verdünnte Lösung längere Zeit H_2S eingeleitet. Man filtrirt, übersättigt das Filtrat stark mit einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumkarbonat und setzt $(NH_4)_2S$ hinzu; die noch in Lösung gewesenen Metalle (Zn, Fe, Mn, Ni, Co) scheiden sich als Schwefelmetalle ab, während alles Uran als Oxydulkarbonat gelöst bleibt. Nach dem Absetzen der S-Metalle giesst man die Lösung durch ein Filter,

wäscht den Niederschlag wiederholt durch Dekantiren mit Wasser aus, dem etwas $(NH_4)_2S$- und Ammoniumkarbonatlösung zugesetzt worden ist, bringt dann erst den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn vollständig aus. Das Filtrat wird einige Zeit gekocht, zur Zerstörung des $(NH_4)_2S$ etwas Salzsäure zugesetzt, noch $^1/_4$ Stunde gekocht, dann das Uranoxydul durch wenig HNO_3 und Aufkochen oxydirt, alles Uran durch einen kleinen Ueberschuss von Ammoniak als Hydroxyd gefällt, der Niederschlag mit verdünnter NH_4Cl-Lösung ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen im Platintiegel bei reichlichem Luftzutritt in U_3O_8 oder $(UO_2 . 2UO_3)$ übergeführt, das man wägt. $U_3O_8 \times 0{,}84868 = Uran$. Man giebt den Gehalt der Erze gewöhnlich nach Procenten Uranoxydoxydul (U_3O_8) an.

Zur Kontrole der Bestimmung kann das gewogene U_3O_8 durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom in UO_2 (Uranoxydul) übergeführt und dieses gewogen werden. $UO_2 \times 0{,}88205 = Uran$.

2. A. Pateras' technische Probe. Man löst 1—5 g feingepulvertes Erz in einem geringen Ueberschusse von HNO_3 (spec. Gew. 1,2) durch längeres Erhitzen auf, verdünnt, übersättigt mit Na_2CO_3-Lösung, kocht kurze Zeit, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Das Filtrat enthält alles Uran und nur Spuren fremder Metalle; es wird mit Salzsäure neutralisirt, die CO_2 durch Kochen ausgetrieben, durch Natronlauge orangefarbiges Natriumuranat gefällt, dieses abfiltrirt, mit wenig heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man verascht das Filter im Platintiegel, bringt das getrocknete Uranat hinzu, glüht stark, bringt den erkalteten Tiegelinhalt auf ein kleines Filter, wäscht das im Uranat enthaltene freie Natron mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das reine Natriumuranat (Urangelb), $Na_2U_2O_7$. 100 Th. entsprechen 88,6 Th. U_3O_8.

Anmerkungen. Nach Cl. Winkler erhält man bei der Analyse kupferreicher Erze ein etwas zu hohes Resultat, weil eine kleine Menge Kupfer in die alkalische Lösung geht.

H. Borntträger[1]) konstatirte, dass bei der Analyse ärmerer Erze und besonders der Uransande erhebliche Mengen von Kieselsäure (bis zu 4 %!) in das Natriumuranat gehen und empfiehlt, den Uranatniederschlag nach dem Glühen in Salzsäure zu lösen, von der SiO_2 abzufiltriren, das Uran aus dem Filtrate durch Ammoniak zu fällen und schliesslich als U_3O_8 (siehe Methode 1) zu wägen.

3. Bestimmung des Urans in P_2O_5- und As_2O_5-haltigen Erzen nach R. Fresenius und E. Hintz[2]). „Man scheidet zunächst aus der sal-

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1898, S. 436.

[2]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1895, S. 437 u. f.

petersauren, salzsauren oder Königswasserlösung die SiO_2 wie üblich ab, versetzt die schwach salzsaure Lösung mit Ferrocyankalium im Ueberschuss und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium. Der sich bald absetzende Niederschlag, welcher Uran-, Kupfer- und Eisenferrocyanid enthält, wird erst durch Dekantation, dann auf dem Filter mit Na Cl-enthaltendem Wasser vollständig ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Kalilauge ohne Erwärmen behandelt. Nachdem sich die Umsetzung der Ferrocyanide vollzogen hat und die Oxydhydrate sich abgesetzt haben, giesst man die Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht noch einmal mit Wasser durch Dekantation aus, bringt sie mit etwas NH_4Cl und NH_3 enthaltendem Wasser auf das Filter und wäscht sie mit solchem ohne Unterbrechung aus, bis im anzusäuernden Filtrate Ferrocyankalium nicht mehr nachzuweisen ist.

Man behandelt alsdann die Oxydhydrate mit Salzsäure. Dieselben lösen sich, sofern die beschriebenen Operationen richtig ausgeführt wurden, vollständig. Bliebe ein unlöslicher Rückstand von Ferrocyaniden, so müsste dieser nach dem Auswaschen wieder, wie oben angegeben, mit Kalilauge etc. behandelt werden.

Die Lösung der Metallchloride, welche, wenn der Niederschlag der Ferrocyanide gut ausgewaschen ist, keine Phosphorsäure und Arsensäure mehr enthält, koncentrirt man, wenn nöthig, stumpft den grössten Theil der freien Säure mit Ammon ab, versetzt die noch klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammon in mässigem Ueberschuss, lässt längere Zeit stehen, filtrirt das ungelöst gebliebene Eisenhydroxyd ab, wäscht es mit etwas kohlensaures Ammon enthaltendem Wasser aus, erhitzt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat, um den grössten Theil des kohlensauren Ammons zu entfernen, säuert mit Salzsäure an, wobei sich der beim Kochen entstandene gelbliche, flockige, einen Theil des Urans enthaltende Niederschlag wieder löst, und fällt unter Erhitzen das in der Lösung noch enthaltene Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Kupfersulfid wurde stets frei von Uran erhalten. Die von ersterem abfiltrirte Flüssigkeit wird koncentrirt, das Uran mit Ammon abgeschieden und das gefällte Uranoxydhydrat zunächst durch Glühen im unbedeckten Tiegel in Uranoxydoxydul übergeführt und als solches gewogen. Zur Kontrole führt man dasselbe dann durch Glühen im Wasserstoffstrome in Uranoxydul über und bestimmt dessen Gewicht ebenfalls."

Nach den mitgetheilten Belegen ist die vorstehende Methode sehr empfehlenswerth; sie eignet sich besonders für die Untersuchung der Uranglimmer (Phosphate) und Uranarsenate enthaltenden Erze.

Vanadin enthaltende Erze werden nach W. Witter[1]) ausschliess-

[1]) Freundliche Privatmittheilung.

lich nach der Methode von Heinrich Rose (siehe oben) untersucht. In einem derartigen Erze fand das Hamburgische Staatshüttenlaboratorium 21,9% U_3O_8, de Haën (nach eigener Methode) 17,5, Gilbert (Hamburg) nach der Probe von Patera 18,7, Fresenius 19,5, ein amerikanisches Laboratorium 21,5 und Friedel (Paris) nach einer für vanadinhaltige Erze ausgearbeiteten Methode 21,0% U_3O_8.

Das Urangelb des Handels, fast chemisch reines Natriumuranat, ($Na_2U_2O_7$), wird nach Post[1]) hauptsächlich nach seinem Aussehen im Vergleiche mit notorisch guten Mustern beurtheilt. Es soll sich in Salzsäure ohne Rückstand lösen. Wird die klare Lösung mit Ammoniak neutralisirt, mit Ammoniumkarbonat übersättigt und gelinde erwärmt, so darf keine Trübung entstehen. Ein Tropfen $(NH_4)_2$-Lösung darf in dieser Lösung keinen Niederschlag, sondern nur eine dunkle Färbung hervorrufen.

Molybdän.

Man bestimmt den **Molybdängehalt** in den beiden in Frage kommenden Erzen, dem Molybdänglanz (MoS_2) und dem Gelbbleierze ($PbMoO_4$), indem man 0,5—1 g des feingepulverten und bei 100° getrockneten Materials mit dem 6fachen Gewichte Soda und Schwefel im Porzellantiegel aufschliesst, die Schmelze mit heissem Wasser auslaugt, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure ansäuert, einige Zeit erwärmt, das sehr voluminöse S-haltige Schwefelmolybdän durch ein gewogenes Filter abfiltrirt und bis zum konstanten Gewichte trocknet. Ein erheblicher Theil des getrockneten und gewogenen, durch Schwefel verunreinigten Schwefelmolybdäns wird dann im Rose'schen Tiegel im H-Strome stark geglüht, dadurch in schwarzes MoS_2 übergeführt und als solches gewogen. $MoS_2 \times 0{,}5901 = Mo$.

Zur **„Bestimmung des technisch verwerthbaren Molybdäns im Molybdänglanz"** wird nach H. Bornträger[2]) ca. 1 g des feingeriebenen getrockneten Minerals in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm starker HNO_3 bis zur vollständigen Zersetzung (etwa 2 Stunden), digerirt und dann die HNO_3 fast vollständig verjagt. Den Rückstand extrahirt man mit Ammoniak, filtrirt die Lösung, behandelt den Rückstand nochmals mit HNO_3 und dann mit Ammoniak, vereinigt die Filtrate und dampft sie mit HNO_3 zur Trockne. Der aus MoO_3 und NH_4NO_3 bestehende Abdampfungsrückstand wird zur Beseitigung des NH_4NO_3 mit 50%-igem

[1]) Chemisch-Technische Analyse, II. Aufl., Bd. 1, S. 648.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1898, S. 438.

Alkohol behandelt, die MoO_3 auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen; oder man löst sie in 50 ccm Normal-Ammoniak und titrirt mit Normal-Schwefelsäure zurück. Man findet auf diese Weise den nutzbar zu machenden Molybdängehalt.

$$MoO_3 \times 0{,}667 = \text{Molybdän.}$$

Aluminium.

Das Handelsaluminium ist stets durch Silicium, Eisen und wenig Kupfer verunreinigt und schwankt im Aluminiumgehalt zwischen 96 und 99 %.

Nach Otis Handy[1]) enthält amerikanisches Prima-Aluminium: 99,0—99,9 % Al, 0,3—0,05 % Si (gebunden und graphitisch), bis 0,5 % Cu und bis 0,2 % Fe. Gewöhnliches Aluminium enthält 96—98 % Al und 4—2 % (Si, Fe, Cu). — Diese Angaben sind auch für die Fabrikate des Aluminiumwerkes zu Neuhausen u. a. zutreffend.

Von sonstigen Verunreinigungen kommen vor: C, N, Na, Pb und Spuren von As, Sb, P und S. Besonders schädlich für die Verwendung des Aluminiums zu Schiffsblechen, Kochgefässen, Feldflaschen etc. ist ein höherer Natriumgehalt, der nach Moissan zwischen 0,1 und 0,4 % schwankt, vereinzelt jedoch (von Meissonnier) bis zu 4 % konstatirt worden ist.

Technische Aluminiumanalyse.

I. Gewöhnliche Untersuchung

Sie beschränkt sich auf die Bestimmung des Gehalts an Si, Fe und Cu.

1. Silicium-(Gesammt-Si-)Bestimmung. Man bringt zu 1—3 g Metallspäne in einer geräumigen bedeckten Platinschale das 5—6fache Gewicht von chemisch reinem Aetznatron[2]) (aus metallischem Natrium hergestellt) und 25—75 ccm Wasser, erwärmt nach der ersten, stürmischen Einwirkung gelinde, spritzt dann das Uhrglas (besser ist ein Platindeckel) ab, übersättigt mit Salzsäure, dampft ab, macht die SiO_2 in gewöhnlicher Weise unlöslich, bringt den Rückstand durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zusatz von Wasser in Lösung, kühlt ab, sammelt die SiO_2 auf einem Filter und glüht sie im Platintiegel. Nach dem Wägen wird sie

[1]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1897, S. 54 u. f.

[2]) Regelsberger, Werthbestimmung des Aluminiums und seiner Legirungen, in der Ztschr. f. angew. Chemie 1891, S. 360.

zur Kontrole mit einigen ccm reiner Flusssäure und 1 Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade behandelt, die Lösung eingedampft, die H_2SO_4 vorsichtig verjagt, der Rückstand stark geglüht und gewogen.

Die Differenz beider Wägungen ist SiO_2.

$$SiO_2 \times 0{,}46667 = \text{Silicium.}$$

(Aus dem Filtrate von der SiO_2 kann man das Kupfer durch Einleiten von H_2S als CuS fällen, dieses abfiltriren, in wenig heisser HNO_3 lösen und das Cu in der Lösung entweder nach der Cyankaliummethode von Parkes titriren, oder kolorimetrisch bestimmen (siehe „Kupfer"). Im Filtrate von CuS kann das Eisen nach dem Beseitigen des H_2S durch halbstündiges Kochen wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden, wenn man die abgekühlte Al—Fe-Lösung stark verdünnt, mit einigen ccm H_2SO_4 und etwa 5—10 g krystallisirtem Na_2SO_4 versetzt.)

Otis-Handy (loc. cit.) löst die Metallspäne zum Zwecke der Si-Bestimmung in einer Mischung von 100 ccm HNO_3 vom spec. Gew. 1,42, 300 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,20) und 600 ccm 25 %iger H_2SO_4; bei der Anwendung dieser Säuremischung geht kein Si als SiH_4 fort. — Man übergiesst 1 g Substanz in einer bedeckten Porzellanschale mit 20—30 ccm des Säuregemisches, erwärmt gelinde bis zur vollständigen Zersetzung des Metalls, dampft ab und erhitzt den Rückstand bis zur Entwickelung von H_2SO_4-Dämpfen. Der erkaltete Rückstand wird zunächst mit 100 ccm 25 %iger H_2SO_4 einige Zeit erwärmt; dann setzt man 100 ccm kochendes Wasser hinzu, kocht bis zur vollständigen Auflösung der Sulfate, filtrirt das Gemisch von SiO_2 und Si ab, verascht das Filter im Platintiegel, schmilzt den Rückstand mit 1 g Na_2CO_3, scheidet aus der Schmelze die SiO_2 in bekannter Weise (Zerlegen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, Abdampfen u. s. w.) ab, wägt sie und prüft sie (wie oben) durch Abdampfen mit Flusssäure u. s. w. auf ihre Reinheit. Die so ermittelte SiO_2 entspricht dem Gesammtsiliciumgehalte.

1a. Bestimmung des Gehalts an graphitischem (krystallinischem) Silicium. Das (wie vorstehend erhaltene) Gemisch von SiO_2 und Si aus einer zweiten Einwage wird im Platintiegel mit einigen ccm Flusssäure und 1 Tropfen H_2SO_4 behandelt, die Lösung abgedampft, die H_2SO_4 verjagt, der braune Rückstand (Si) stark geglüht und nach ½ Stunde gewogen. Die Differenz gegen das Gewicht des durch die vorhergehende Bestimmung ermittelten Gesammtsiliciums ergiebt den Gehalt an gebundenem Silicium.

Anmerkung: Gewöhnliches Aetzkali oder -Natron darf wegen seines ständigen Gehaltes an SiO_2 nicht für die Bestimmung des Si-Gehaltes im Aluminium verwendet werden.

2. Eisenbestimmung (siehe auch 1). Man löst nach Otis-Handy 1 g Substanz in 20—30 ccm des von ihm angegebenen Säuregemisches, dampft die Lösung bis zur reichlichen Entwickelung von H_2SO_4-Dämpfen ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 unter Erwärmen auf, reducirt das Ferrisulfat in der Lösung durch 1 g reines Zink und titrirt die abgekühlte und verdünnte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung.

Regelsberger (loc. cit.) löst 3 g Späne in einem $^1/_2$ Literkolben in einer hinreichenden Menge 30—50 %iger Kalilauge, zuletzt unter Erwärmen, setzt 200 ccm verdünnte H_2SO_4 (spec. Gew. 1,16) unter Umschütteln hinzu, kocht bis zum Klarwerden der Lösung, kühlt ab und titrirt mit Permanganat.

3. Kupferbestimmung (siehe auch 1). 1 g Späne werden in einer Platinschale mit 5 g Aetznatron und 25 ccm Wasser behandelt, die Lösung verdünnt, der aus metallischem Cu und Fe bestehende Rückstand auf einem Filter gut ausgewaschen, in einigen ccm heisser, schwacher HNO_3 gelöst, die Lösung zur Abscheidung des Eisens mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und das Kupfer in der Lösung kolorimetrisch bestimmt (siehe „Kupfer"). Bei einem grösseren Kupfergehalte (Al wird häufig mit Cu legirt) bestimmt man ihn durch Titration mit Cyankaliumlösung nach Parkes (siehe „Kupfer").

Otis-Handy löst 1 g Späne in 20 ccm einer 33 %igen Sodalösung (5 Vol. kaltgesättigte Sodalösung mit 1 Vol. Wasser verdünnt) unter Erwärmen auf, filtrirt Cu und Fe ab u. s. w. wie oben.

II. Genauere Untersuchung.

(Bestimmung von Al, C, Na, Pb, P, S, As und N.)

1. Aluminiumgehalt. 1—5 g einer Durchschnittsprobe werden in einem grossen Kolben in stark verdünnter Salzsäure (1 : 5), zuletzt unter Erwärmen gelöst, H_2S eingeleitet, die Lösung nach dem Abkühlen in einen Messkolben filtrirt und das Filter mit schwach salzsaurem und mit H_2S-Wasser versetztem Wasser ausgewaschen. Nach dem Auffüllen zur Marke entnimmt man mittels einer Pipette eine einer Einwage von 0,2 g Substanz entsprechende Menge der Flüssigkeit, bringt sie in eine geräumige Platinschale, treibt den H_2S durch Erhitzen aus, oxydirt das Fe in der Lösung durch einige Tropfen Bromwasser, verdünnt zu 200 bis 300 ccm Volumen, übersättigt mit Ammoniak, bedeckt die Schale, kocht bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammoniaks, filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, trocknet das unreine Aluminiumhydroxyd, glüht es über dem Gebläse und wägt

es. Man bringt das in einer besonderen Probe (siehe I 2) bestimmte Fe als Fe_2O_3 in Abzug.

$$Al_2O_3 \times 0{,}533 = \text{Aluminium}.$$

2. Kohlenstoffgehalt. Regelsberger (loc. cit.) empfiehlt die unmittelbare Verbrennung auf nassem Wege mittels Chromsäure und Schwefelsäure, wozu sich der Apparat von Corleis (siehe „Eisen" S. 58 u. f.) besonders eignet. — H. M. Moissan behandelt 10 g Aluminium mit koncentrirter Kalilauge, wäscht den C-haltigen Rückstand auf einem Asbestfilter gut aus, trocknet auf einem Porzellanschiffchen, verbrennt den C im O-Strome und fängt die CO_2 im Kaliapparate auf. — Nach M. enthält das Aluminium nur gebundenen Kohlenstoff; er fand in diversen Proben 0,08—0,104 %. Auch das Boussingault'sche Verfahren der C-Abscheidung mittels Sublimat u. s. w. wird von Moissan, Gouthière u. A. empfohlen.

3. Natriumgehalt. Moissan[1]) löst 5 g Substanz in heisser verdünnter Salpetersäure (1 : 2), dampft die Lösung in einer Platinschale ein, trocknet den Rückstand und erhitzt ihn längere Zeit auf eine Temperatur, die etwas unter der Schmelztemperatur des Natriumnitrats liegt. Das Aluminiumnitrat wird vollständig zersetzt. Aus dem Glührückstande wird das $NaNO_3$ mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lösung in einer Porzellanschale abgedampft, dies 2mal mit Salzsäure wiederholt, der scharf getrocknete Rückstand in Wasser gelöst und das Chlor in der Ca Cl-Lösung mit Silbernitrat gefällt oder titrirt.

Anmerkung. Da leicht etwas Al als Natriumaluminat in Lösung gehen kann, dürfte es sich empfehlen, die $NaNO_3$-Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von H_2SO_4 abzudampfen, die Lösung mit etwas Ammoniumkarbonatlösung zu digeriren, zu filtriren und durch Eindampfen des Filtrates und Glühen des Rückstandes im Platintiegel das Na in gewöhnlicher Weise als Na_2SO_4 zu bestimmen. Will man den Na-Gehalt auf dem gewöhnlichen analytischen Wege (Lösen des Al in verdünnter Salzsäure, Einleiten von H_2S, Filtriren, Wegkochen des H_2S, Oxydiren, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak, Kochen, Eindampfen des Filtrats mit einigen Tropfen H_2SO_4 u. s. w.) bestimmen, so muss man natürlich mit ganz reinem Wasser und ebensolchem Ammoniak möglichst nur in Platingefässen arbeiten.

4. Bleigehalt. Blei findet sich als $PbSO_4$ bei dem Gemische von SiO_2 und Si, wenn man das Aluminium nach der Methode von Otis-Handy (siehe I 1) löst u. s. w. Man extrahirt das $PbSO_4$ mit einer heissen Lösung von Ammoniumacetat und fällt es aus der Lösung durch H_2S oder Kaliumchromatlösung.

---

[1]) Chemikerztg. 1896, S. 6.

5. Phosphor, Schwefel und Arsen bestimmt man nach M. Jean[1]) durch Auflösen von 10 g Substanz in stark verdünnter Salzsäure und Einleiten des unreinen Wasserstoffs in Bromwasser (siehe S-Bestimmung im Eisen S. 93—95). Man theilt die Flüssigkeit aus der Vorlage in 2 Theile, bestimmt den S als $BaSO_4$, das Arsen durch Ausfällen mittels H_2S u. s. w. und in dem Filtrate vom Schwefelarsen die Phosphorsäure mittels Molybdänsäurelösung. H. Gouthière[2]) bestimmt den Schwefelgehalt durch Glühen einiger g des zerkleinerten Metalls in einem Strome von reinem Wasserstoff, Hindurchleiten durch eine ammoniakalische Silber-Lösung, Abfiltriren des entstandenen Ag_2S, Auswaschen, Trocknen, Glühen und Wägen desselben als metallisches Silber. Ag × 0,1481 = Schwefel.

6. Stickstoff. M. Moissan löst eine grössere Einwage Aluminium in reiner 10%-iger Kalilauge, destillirt das entstandene Ammoniak ab, lässt es durch schwach salzsaures Wasser absorbiren und bestimmt es schliesslich kolorimetrisch mit Nessler'scher Lösung.

Aluminiumanalysen

von M. Moissan[3]).

	I	II	III	IV
Al	98,82	99,21	99,40	99,61
Fe	0,27	0,54	0,51	0,41
Si	0,15	0,06	0,05	0,11
Na	0,10	0,02	0,02	—
Cu	0,35	Spur	Spur	Spur
C	0,41	—	—	—
N	Spuren	—	—	—
Ti		—	—	—

I von Pittsburgh bezogen, II—IV bestes Handelsaluminium.

Handelssorten

der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft zu Neuhausen.
(Aus Beckert und Brand, Hüttenkunde. Stuttgart, F. Enke. 1895.)

	Qual. 0	Qual. I	Qual. II
Al	99,90	99,33—99,61	92,84—97,65
Si	0,06	0,18— 0,58	0,94— 3,82
Fe	0,04	0,11— 0,34	1,37— 3,34

[1]) Campredon, Guide pratique du Chimiste Métallurgiste, p. 271.
[2]) Chemiker-Ztg. 1896, R. S. 228.
[3]) Aus Campredon, Chimiste Métallurgiste.

Aluminiumlegirungen.

Es kommen Legirungen mit fast allen Schwermetallen vor. Von besonderer praktischer Bedeutung sind die Eisenaluminiumlegirungen (Ferroaluminium) und die Kupferaluminiumlegirungen oder Aluminiumbronzen.

1. Aluminium mit Kupfer. Zur Erhöhung der Festigkeit werden dem Aluminium 3—8% Kupfer zugesetzt und aus diesen Legirungen viele Gebrauchsgegenstände (Schlüssel etc.) hergestellt. Die auf den Aluminiumwerken im elektrischen Ofen hergestellte kupferreiche Legirung (mit 20—40% Cu) kommt nicht in den Handel, sondern wird zur Darstellung von Aluminiumbronzen (siehe unten) verwendet.

Kupferbestimmung (siehe auch I 3). Der ausgewaschene Rückstand von der Behandlung der Späne mit Natronlauge oder 33%-iger Sodalösung wird in heisser, schwacher HNO_3 gelöst und das Kupfer aus der Lösung elektrolytisch gefällt. Legirungen mit mehr als 8% Kupfer werden in verdünnter HNO_3 gelöst, die Lösung mit überschüssiger H_2SO_4 abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die SiO_2 abfiltrirt und das Filtrat elektrolysirt.

2. Aluminium mit Nickel und Kupfer. Man legirt das Aluminium mit bis zu 3% Nickel, auch gleichzeitig mit etwas Kupfer.

Bestimmung von Ni und Cu. 1—5 g Späne werden wie unter 1. zerlegt, aus der Nitratlösung wird das Cu elektrolytisch gefällt, die entkupferte Lösung mit überschüssiger H_2SO_4 bis zum beginnenden Fortrauchen der H_2SO_4 abgedampft, der erkaltete Rückstand in 20—50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak stark übersättigt und dann das Nickel elektrolytisch abgeschieden.

3. Aluminium und Mangan. 5 g Späne werden in einem grossen Kolben mit 50 ccm Wasser übergossen und kleine Mengen von Salzsäure bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Man setzt dann zu der Lösung 1 ccm HNO_3 (1,4 spec. Gew.) und 5 ccm H_2SO_4, kocht ein, nimmt den dickflüssigen Rückstand mit Wasser auf, neutralisirt die Lösung annähernd mit Natronlauge, spült sie in einen Literkolben, setzt aufgeschlämmtes Zinkoxyd in kleinem Ueberschusse hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt einige Zeit und titrirt das Mn in einem Theile der durch ein trockenes Filter abfiltrirten Lösung nach der Methode von Volhard (siehe „Eisen", S. 37 u. f.). Wenn der Mangangehalt sehr niedrig ist, wird die salzsaure Lösung von 5—10 g Substanz eingedampft, der Rückstand wiederholt mit starker HNO_3 eingekocht, nach erneutem Zusatze von starker HNO_3 das Mangan nach dem Verfahren von Hampe mittels $KClO_3$ als Dioxydhydrat abgeschieden, ausgewaschen, in gestellter saurer Ferrosulfatlösung gelöst und der Ueberschuss von Ferrosulfat zurücktitrirt (siehe „Eisen", S. 73 u. f.).

4. Aluminium und Wolfram. Der Gehalt an Wolfram beträgt meist unter 2 %.

5 g der Legirung werden in verdünnter Salzsäure (1 : 2) gelöst, 20 ccm starke HNO_3 zugesetzt, die Lösung wird eingekocht, der Rückstand mit 50 ccm gewöhnlicher Salzsäure und 100 ccm Wasser aufgenommen, 1—2 Stunden gekocht, das Gemisch von Si, SiO_2 und WO_3 abfiltrirt, ausgewaschen, nach dem Veraschen des Filters mit 2—3 g Soda geschmolzen und die Schmelze wiederholt mit Salzsäure zur Trockne abgedampft. Nachdem man die Salzmasse zuletzt bis auf etwa 150° C. erhitzt hat, behandelt man sie nach dem Erkalten mit 20 ccm Salzsäure auf dem kochenden Wasserbade, setzt 50 ccm Wasser hinzu, filtrirt das Gemisch von SiO_2 und WO_3 ab, wäscht aus, verascht das Filter im Platintiegel, dampft zur Verflüchtigung der SiO_2 mit einigen ccm Flusssäure und 1 Tropfen H_2SO_4 ab, verjagt die H_2SO_4, glüht und wägt die reine Wolframsäure.

$$WO_3 \times 0{,}7935 = \text{Wolfram}.$$

5. Aluminium und Chrom. Die salzsaure Lösung von 5 g Substanz wird mit einem mässigen Ueberschusse von H_2SO_4 bis zur vollständigen Austreibung der Salzsäure eingekocht, mit 100 ccm Wasser verdünnt, 10—20 ccm der gewöhnlichen Kaliumpermanganatlösung[1]) (von der 1 ccm etwa 5 mg Fe entspricht) zugesetzt, 5 Minuten gekocht, durch ein dichtes Filter filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. In der gelb gefärbten Lösung ist alles Chrom aus der Legirung als Chromsäure enthalten. Man säuert die abgekühlte Lösung mit verdünnter H_2SO_4 an, setzt eine abgewogene Menge Mohr'sches Salz (im Ueberschusse) hinzu, rührt um und titrirt den Ueberschuss von Ferrosulfat in der farblos gewordenen Flüssigkeit mit Permanganatlösung zurück (siehe „Chrom"). 360 Theile Fe zeigen 104,8 Theile Cr an; Mohr'sches Salz enthält $^1/_7$ seines Gewichts Eisen.

6. Eisen-Aluminiumlegirungen. (Ferro-Aluminium und Ferro-Silicium-Aluminium).

Diese Legirungen enthalten bis zu 15 % Aluminium (gewöhnlich 10%) und bis zu 15% Silicium und werden in grossen Mengen als Zusätze zum Gusseisen, zur Desoxydation von Flusseisen u. s. w. verwendet. Man bestimmt den Aluminiumgehalt am besten nach dem Aethertrennungsverfahren von J. Rothe (siehe „Eisen" S. 10 u. f. und S. 81 u. f.).

7. Kupfer-Aluminiumlegirungen (Aluminiumbronzen).

Von diesen Legirungen besitzen die mit annähernd 5 und annähernd

[1]) H. Petersen, Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1884, S. 465.

10% Aluminiumgehalt vorzügliche Eigenschaften und eine vielseitige Anwendbarkeit.

Analyse. 1 g Späne werden in einer bedeckten Porzellanschale in 10 ccm HNO_3 (1,2 spec. Gew.) unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit 10 ccm 50%-iger H_2SO_4 abgedampft und bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit 30 ccm Wasser einige Zeit erwärmt, die Lösung abgekühlt und die SiO_2 abfiltrirt. (Etwa vorhandenes Blei ist als $PbSO_4$ bei der SiO_2; es wird durch heisse Ammoniumacetatlösung daraus entfernt, das Pb durch H_2S gefällt und als $PbSO_4$ bestimmt. Siehe „Blei".) Die ausgewaschene Kieselsäure wird getrocknet, geglüht und gewogen.

$$SiO_2 \times 0{,}4667 = \text{Silicium}.$$

Aus dem Filtrate von der SiO_2 wird das Cu nach dem Zusatze einer kleinen Menge (0,5 ccm) HNO_3 elektrolytisch gefällt, die entkupferte Lösung wird stark verdünnt, mit Ammoniak übersättigt, gekocht und die eisenhaltige Thonerde (wie unter II. 1. angegeben) abgeschieden und bestimmt. Man schliesst sie durch Schmelzen mit dem 6fachen Gewichte $KHSO_4$ auf, löst die erkaltete Schmelze in heisser, verdünnter H_2SO_4, reducirt mit Zink, titrirt das Eisen mit Permanganatlösung und bringt es als Fe_2O_3 von der unreinen Thonerde in Abzug.

Aluminiumbronzeanalysen (vom Verf.).

	a	b	c	d	e	f	g	h
Cu	90,08	90,30	88,14	88,71	94,91	96,06	89,53	92,88
Al	8,15	7,07	9,53	9,07	4,24	3,72	8,87	6,48
Si	1,23	1,28	1,13	1,05	0,60	0,09	1,08	0,42
Fe	0,42	1,26	1,01	1,06	0,20	0,11	0,45	0,24

a—c von der Cowles-Company. d Probe c nach 80 Umschmelzungen. e—h Bronzen aus dem deutschen Handel.

8. Magnesium-Aluminiumlegirungen. Solche werden neuerdings unter der Bezeichnung „Magnalium" als besonders fest bei sehr geringem specifischen Gewichte empfohlen. (Das spec. Gew. des gegossenen Al ist 2,64, das des Mg 1,75.)

Analyse. Man löst die Legirung (1 g) in der von Otis-Handy (siehe I. 1.) angegebenen Säuremischung, bestimmt das Si, behandelt das Filtrat von der SiO_2 mit H_2S, filtrirt von etwa ausgefallenem CuS ab und verdünnt das Filtrat hiervon zu 300 ccm. Aus 100 ccm kocht man den H_2S aus, kühlt die Lösung ab und titrirt das Fe mit Permanganatlösung. 200 ccm (2/3 g Substanz entsprechend) werden ebenfalls vom

H_2S befreit, die Lösung zur Oxydation des Ferrosulfats mit einigen ccm Bromwasser versetzt, abgekühlt, mit Ammoniak neutralisirt, stark verdünnt, 30 ccm koncentrirte Ammoniumacetatlösung zugesetzt, die Thonerde durch Kochen gefällt und aus dem eingedampften Filtrate das Mg in gewöhnlicher Weise durch Phosphorsäure und Ammoniak abgeschieden. Von dem Gewichte der zuletzt auf dem Gebläse geglühten, eisenhaltigen Thonerde zieht man das aus der Fe-Bestimmung berechnete Fe_2O_3 ab. Das Mg wird als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

$$Mg_2P_2O_7 \times 0{,}2162 = \text{Magnesium.}$$

9. Lothe für Aluminium und Aluminiumbronzen etc. etc.

Als „Lothe" werden zahlreiche Legirungen verwendet, so z. B. eine Legirung von Silber und Aluminium, die leichter als Al schmilzt; ferner eine Legirung von 10 Th. Al mit 10 Th. 10%-igem Phosphorzinn, 80 Th. Zink und 200 Th. Zinn. Ausserdem: Legirungen von Sn und Al, von Sn, Zn, Al, Cu, Ag, von Zn, Al, Cu u. s. w. Neuerdings soll häufig Kadmium in Aluminiumlothen vorkommen. Der Gang der Analyse hängt ganz von dem Ergebnisse der qualitativen Untersuchung ab.

Bei der Analyse von altem Aluminium wird man gewöhnlich Bestandtheile der Lothe auffinden und berücksichtigen müssen. In sogenanntem Aluminiumlagerguss fand Verf. 20,19% Al, 22,71% Sn, 54,96% Zn, 1,25% Pb, 0,51% Cu, 0,25% Fe und 0,19% Si.

Aluminiummessing wird nach dem S. 246 angegebenen Verfahren analysirt.

Thorium.

Durch den grossen Verbrauch von Thoriumnitrat in der Gasglühlichtindustrie sind die Rohmaterialien zur Herstellung desselben, besonders der Monazitsand, zu wichtigen Handelsartikeln geworden, deren Werthbestimmung nicht selten von den Handelschemikern verlangt wird.

Für die Analyse genügt eine Durchschnittsprobe von 1—5 g Gewicht; in den Laboratorien der Fabriken, die sich mit der Herstellung von Thoriumnitrat befassen, macht man gewöhnlich vor dem Ankaufe der Waare einen fabrikatorischen Versuch mit 10—20 kg Rohmaterial und ermittelt dadurch die daraus zu gewinnende Menge von Thoriumnitrat.

Thorit wird am besten nach der von E. Hinz und H. Weber[1]) im Fresenius'schen Laboratorium ausgearbeiteten Methode untersucht: 1 g der sehr fein geriebenen Substanz wird mit 10—15 ccm rauchender

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 1897, S. 27 u. f.

Salzsäure unter Erwärmen aufgeschlossen und die Lösung zur Abscheidung der SiO_2 zur Trockne verdampft. Den Rückstand befeuchtet man mit 2 ccm koncentrirter Salzsäure, digerirt, setzt Wasser hinzu und filtrirt von der SiO_2 ab. Zur Ausfällung von Pb und Cu wird H_2S eingeleitet, abfiltrirt, der H_2S aus dem Filtrate fortgekocht, dieses mit 200 ccm verdünnt und heiss mit der Lösung von 1 g Oxalsäure gefällt. Nach 2 Tagen wird der Niederschlag (Thoroxalat, Ceroxalat etc.) abfiltrirt, vollständig ausgewaschen und mit 60 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumoxalat mehrere Stunden im kochenden Wasserbade behandelt. Die darauf mit 300 ccm Wasser verdünnte Lösung wird nach 2 Tagen abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, dem eine Spur Ammoniumoxalat zugesetzt worden ist[1]); zu dem Filtrate setzt man 5 ccm starke Salzsäure, erhitzt, filtrirt das abgeschiedene Thoroxalat nach 2tägigem Stehen ab, wäscht es mit schwach salzsaurem Wasser aus, trocknet es, führt es durch Glühen in Thoroxyd (ThO_2) über und wägt dieses. Es ist stets durch geringe Mengen von Ceritoxyden und Yttererde verunreinigt. Zur Trennung hiervon schliesst man die geglühte Thorerde mit $KHSO_4$ auf, löst die Schmelze in salzsaurem Wasser, verdünnt die Lösung, fällt mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn in Salzsäure und dampft die Lösung ab. Den Rückstand nimmt man mit Wasser und 2—3 Tropfen gew. Salzsäure auf, verdünnt zu 300 ccm, setzt 3—4 g Natriumthiosulfat hinzu und lässt die Lösung einige Minuten kochen. Nach dem Erkalten filtrirt man den Niederschlag (Thorerde) ab und wäscht ihn aus. Das Filtrat fällt man durch Ammoniak, wäscht den Niederschlag auf dem Filter aus, löst ihn in Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, erhitzt zum Sieden, setzt heisse und koncentrirte Ammoniumoxalatlösung hinzu, kocht noch einige Minuten, verdünnt stark und lässt längere Zeit in der Kälte stehen. Die abgeschiedenen Oxalate von Ceritoxyden und Yttererde werden darauf abfiltrirt, geglüht, gewogen und das Gewicht der Oxyde von dem der unreinen Thorerde (siehe oben) in Abzug gebracht.

Dies durchaus bewährte Verfahren beruht also auf der Fällbarkeit der Thorerde aus schwachsaurer Lösung durch Oxalsäure, der Löslichkeit des Thoroxalats in Lösungen von Ammoniumoxalat und der Fällbarkeit des Thoroxalats aus dieser Lösung durch Salzsäure. Thorit enthält in ausgesuchten Stücken 50 % und mehr Thorerde.

[1]) Das Auskochen der Oxalate wird mit je 20 ccm kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung so lange wiederholt, wie sich noch wägbare Fällungen von Thoroxalat durch Ansäuern der Filtrate (je 100 ccm Vol.) mit je 1,7 ccm Salzsäure erhalten lassen.

Monazitsand wird ebenfalls nach dem vorstehenden Verfahren untersucht. Das sehr feine Pulver kann auch durch längeres Erhitzen (etwa auf 200° C.) mit dem gleichen Gewichte H_2SO_4 aufgeschlossen werden. Wegen des geringen Gehaltes an Thorerde (selten über 6—8 %) verwendet man ca. 5 g zur Analyse. Die Auskochung mit Ammoniumoxalatlösung muss mehrfach wiederholt werden, da verhältnissmässig wenig Thorerdeoxalat aus einer grossen Menge von Oxalaten der Ceritoxyde und der Yttererde ausgezogen werden soll.

Thoriumnitrat. Gute Handelswaare stellt eine trockene, krümelige Salzmasse von weisser Farbe dar, die beim starken Glühen 47—49 % schneeweisses und sehr voluminöses Thoroxyd hinterlassen soll. Chemisch rein ist das Präparat niemals; es enthält immer nachweisbare Mengen anderer seltener Erden, gewöhnlich auch Spuren von Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien und Schwefelsäure.

Ausführliche Mittheilungen über die Analyse von Thoriumnitrat des Handels machen R. Fresenius und E. Hinz in der Zeitschrift für analytische Chemie, 1896, S. 525—538.

Metallsalze.

Eisensalze.

Eisenvitriol (grüner Vitriol, Ferrosulfat, $FeSO_4 + 7H_2O$). Das reine Salz bildet blass-bläulichgrüne, monokline Prismen, die in trockener Luft schnell verwittern, weiss und undurchsichtig werden; in feuchter Luft nimmt es Sauerstoff auf und geht allmählich in gelbbraunes basisches Ferrisulfat über.

In Alkohol, Aether und koncentrirter Schwefelsäure ist der Eisenvitriol unlöslich; letztere scheidet aus der koncentrirten wässerigen Lösung $FeSO_4 . H_2O$ ab.

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist sehr beträchtlich: 1 Th. Vitriol wird von 1½ Th. kaltem und ⅓ Th. Wasser von 100° C. gelöst.

Reine wässrige Lösungen von 15° C. haben nach den Bestimmungen von Gerlach folgende Gehalte an $FeSO_4 + 7H_2O$ in Gewichtsprocenten:

Spec. Gew.	Procentgehalt	Spec. Gew.	Procentgehalt
1,005	1	1,082	15
1,011	2	1,112	20
1,016	3	1,143	25
1,021	4	1,174	30
1,027	5	1,206	35
1,054	10	1,239	40

Der Gehalt an $FeSO_4$ wird am besten durch Titration der verdünnten und mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Absichtliche Verunreinigungen des Salzes kommen nicht vor. Eisenoxyd giebt sich in der schwachsalzsauren Lösung durch Ferrocyankalium und Rhodankalium zu erkennen. Kupfer weist man nach, indem man die durch HNO_3 in der Siedehitze oxydirte salzsaure Lösung mit Ammoniak fällt und den Niederschlag von Eisenhydroxyd abfiltrirt; die bläuliche Farbe des Filtrates deutet auf Kupfer. Geringe Mengen werden noch sicher erkannt, wenn man das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure schwach ansäuert und einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzusetzt, wodurch eine rothbraune Fällung oder Trübung von Kupfereisencyanür entsteht. Ist der Vitriol kupferhaltig, so leitet man in die verdünnte, salzsaure Lösung von 1—2 g Substanz H_2S, erwärmt, filtrirt das CuS ab, oxydirt das Ferrosalz im Filtrate u. s. w. und fällt das Eisen durch Zusatz von Natriumacetat und Kochen aus. In dem Filtrate weist man durch Einleiten von H_2S Zink durch die weisse Fällung von ZnS nach. Ein etwa entstehender schwarzer Niederschlag von NiS ist besonders auf eine Beimischung von ZnS zu prüfen. Mangan, das sehr häufig im Eisenvitriol vorkommt, erkennt man an der braunen Fällung, welche das Filtrat vom basischen Eisenacetatniederschlage beim Zusatze von Natronlauge, Bromwasser und Erhitzen giebt. Zum Nachweise von Thonerde (deren Vorhandensein für manche Verwendungen des E. besonders schädlich ist) behandelt man den Eisenniederschlag mit heisser, reiner Natronlauge ($NaHO$ aus metallischem Natrium hergestellt, in wenig Wasser gelöst) in einer Platinschale, verdünnt, filtrirt ab, neutralisirt das Filtrat mit Essigsäure und kocht, wodurch vorhandene Thonerde ausfällt.

Anwendung. Zur Herstellung vieler Eisenverbindungen und Präparate, in der Färberei zum Schwarzfärben und zur Reduktion des Indigo, in der Gerberei als Lederschwärze, zur Herstellung von Tinte, zur Ausfällung von Gold und Silber aus ihren Lösungen, als Desinfektionsmittel u. s. w.

Schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3 + aq$). Es wird durch Oxydation einer heissen, stark schwefelsauren Eisenvitriollösung mittels Salpetersäure hergestellt und kommt seltener im festen Zustande (weissliche Salzmasse) als gelöst in Form einer braunen Flüssigkeit von 45 — 50° B. in den Handel, die in der Schwarzfärberei Anwendung findet.

Zur Ermittelung des annähernden Gehaltes der meist durch freie H_2SO_4 und etwas HNO_3 verunreinigten Lösungen (von 15° C.) hat Wolff folgende Tabelle aufgestellt:

Spec. Gew.	% $Fe_2(SO_4)_3$	Spec. Gew.	% $Fe_2(SO_4)_3$
1,0426	5	1,3782	35
1,0854	10	1,4506	40
1,1324	15	1,5298	45
1,1825	20	1,6148	50
1,2426	25	1,7050	55
1,3090	30	1,8006	60

Zur genauen Ermittelung des Fe-Gehaltes wird eine abgewogene Quantität (etwa 1 g) der Lösung mit Wasser und H_2SO_4 verdünnt, das Ferrisalz durch Zink reducirt und die abgekühlte Lösung mit Permanganatlösung titrirt. In einer anderen, kleinen Menge der Substanz bestimmt man die H_2SO_4 gewichtsanalytisch, am besten nach dem Verfahren von Lunge (Bd. I, S. 244—46).

Etwaige Verunreinigung des Präparates durch Salpetersäure wird durch Entfärbung von schwefelsaurer Indigolösung in der Hitze konstatirt. Ferrosulfat erkennt man an der Blaufärbung mit einer Lösung von Ferricyankalium, die man mit vorher abgespülten Krystallen frisch bereitet hat. Auf andere Metalle prüft man ebenso, wie für Eisenvitriol angegeben ist.

Eisenalaun (Ferriammoniumsulfat, $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4+24H_2O$). Im reinen Zustande bildet der Eisenammoniakalaun amethystfarbige Oktaëder, die sich in 3—4 Th. kaltem Wasser lösen. Das Salz kann von der Herstellung kleine Mengen Ferrosulfat und Salpetersäure einschliessen; es wird in der Färberei in den Fällen angewendet, wo ein neutrales Ferrisalz gebraucht wird.

Das entsprechende Kalisalz krystallisirt in farblosen Oktaëdern und wird für den gleichen Zweck, jedoch viel seltener, verwendet.

Ferrinitrat-Lösung von dunkelrothbrauner Farbe wird ebenfalls als „Eisenbeize“ für die Färberei in den Handel gebracht. Der Gehalt der reinen Lösung lässt sich durch ihr specifisches Gewicht feststellen. Gewöhnlich enthält das Präparat reichliche Mengen von Ferrisulfat. Den Gehalt an Fe und H_2SO_4 ermittelt man nach den unter „Ferrisulfat“ aufgeführten Methoden. Zur Bestimmung des HNO_3-Gehaltes kann man eine abgewogene, kleine Quantität der Beize nach dem starken Verdünnen mit Wasser mit überschüssiger Natronlauge kochen, das Filtrat vom Eisenhydroxydniederschlage eindampfen und die HNO_3 in dieser Nitratlösung z. B. nach der Methode von Ulsch (Bd. I, S. 275 u.f.) in Ammoniak überführen u. s. w.

Eisenacetate kommen in Form einer durch Auflösen von Eisenspänen in roher Essigsäure dargestellten, grünlichschwarzen Lösung in den Handel, die stark nach Holztheer riecht und das Eisen überwiegend

als Ferrosalz enthalten soll. Es wird gewöhnlich nur das specifische Gewicht dieser Eisenbrühe oder Schwarzbeize festgestellt; dasselbe soll annähernd 15—18° B. betragen.

Eisenchlorid ($Fe_2Cl_6 + aq$) kommt als feste, gelbe Masse, annähernd nach der Formel: $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$ zusammengesetzt, oder als dunkelbraune Lösung in den Handel. Es wird durch Auflösen von Schmiedeisen in verdünnter Salzsäure und Oxydation der bis zum spec. Gew. 1,3 eingedampften Lösung mittels Salpetersäure dargestellt. Durch weiteres Eindampfen der koncentrirten Lösung erhält man beim Erkalten das gelbe, feste Eisenchlorid.

Prüfung. Das reine Salz muss sich klar in Wasser lösen; Ferricyankaliumlösung darf keine Blaufärbung (Eisenchlorür) geben. Das Filtrat von der Fällung mit Ammoniak in der Hitze darf nicht blau gefärbt sein (Kupfer) und mit $(NH_4)_2S$ versetzt keinen Niederschlag (Cu, Zn, Mn) geben. Freie Salzsäure erkennt man an dem Salmiaknebel, der sich bei der Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes an die schwach erwärmte, koncentrirte Lösung bildet; freies Chlor bezw. salpetrige Säure in der Lösung verursacht Blaufärbung von angefeuchtetem Jodzinkstärkepapier, wenn man solches dicht über die erwärmte Lösung hält. Den Eisengehalt bestimmt man am besten durch Titration mit Zinnchlorürlösung (siehe „Eisen"). Wenn das Präparat Eisenchlorür enthält, oxydirt man dasselbe in einer zweiten Probe durch $KClO_3$, kocht alles Chlor fort und titrirt nochmals. Aus der Differenz gegenüber der ersten Eisenbestimmung ergiebt sich das als $FeCl_2$ vorhandene Eisen.

Aus dem specifischen Gewichte der Eisenchloridlösungen ermittelt man den Gehalt an Fe_2Cl_6 mittels der von Franz aufgestellten Tabelle:

Temperatur 17,5° C.

Spec. Gew.	% Fe_2Cl_6	Spec. Gew.	% Fe_2Cl_6	Spec. Gew.	% Fe_2Cl_6
1,015	2	1,175	22	1,387	42
1,029	4	1,195	24	1,412	44
1,044	6	1,216	26	1,437	46
1,058	8	1,237	28	1,462	48
1,073	10	1,257	30	1,487	50
1,084	12	1,278	32	1,515	52
1,105	14	1,299	34	1,544	54
1,122	16	1,320	36	1,573	56
1,138	18	1,341	38	1,602	58
1,154	20	1,362	40	1,632	60

Anwendung. In grösster Menge wird (unreines) Eisenchlorid in Lösungen zur Chloration von Kupfer- und Silbererzen verwendet. Das reinere Salz dient als Beizmittel in der Färberei, zur Herstellung von Berlinerblau, zahlreicher pharmaceutischer Präparate (Liquor ferri sesquichlorati, Eisenchloridwatte als blutstillendes Mittel etc. etc.), zur Wasserreinigung u. s. w.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) und Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz) siehe Bd. I, S. 496, Ferrocyannatrium S. 497.

Aluminiumsalze

(siehe Bd. I, S. 550—562).

Mangansalze.

Mangansulfat, Manganchlorür und Manganacetat finden beschränkte Anwendung in der Färberei zur Herstellung von Manganbister. Die hierzu benutzten Salze müssen eisenfrei sein, was leicht zu konstatiren ist; ein nie fehlender, geringer Kalkgehalt schadet nicht.

Kaliumpermanganat (übermangansaures Kali, $KMnO_4$). Das reine Salz bildet schwarzrothe, rhombische Krystallnadeln mit grünlichem Metallglanze; es löst sich in 15 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser. Ein speciell für Desinfektionszwecke hergestelltes Präparat kommt als grünliche oder schwärzlichrothe, krümelige Masse in den Handel, die K- bezw. Na-Manganat und Permanganat, Manganoxyde, freies Alkali, K- und Na-Nitrat, $KClO_3$ und KCl enthält.

Prüfung. Die mit H_2SO_4 versetzte Lösung wird durch Erwärmen mit wenig Oxalsäure (auch durch Zusatz wässriger SO_2) vollkommen entfärbt und giebt beim Uebersättigen mit Ammoniak und Zusatz von $(NH_4)_2S$ fleischfarbiges Schwefelmangan. Ein Chlorgehalt (Chloride und Chlorate) giebt beim Erhitzen des Salzes mit verdünnter H_2SO_4 Chlorentwickelung, die man am schärfsten mittels KJ-Stärkepapier nachweist.

Schwefelsäure wird in der mit viel Salzsäure gekochten Lösung des Salzes in gewöhnlicher Weise durch $BaCl_2$-Lösung gefällt. Den $KMnO_4$-Gehalt reinerer Präparate bestimmt man durch Titration der stark verdünnten Lösung mit einer gestellten sauren Ferrosulfatlösung.

Natriumpermanganat ($NaMnO_4$). Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, besitzt keine Neigung zum Krystallisiren und kommt als feste, krümelige Masse und in koncentrirten Lösungen in den Handel.

Beide sind stark verunreinigt (siehe oben, Kaliumpermanganat).

Anwendung. Zum Bleichen von Gespinnstfasern, Haaren, Oelen, sämisch gegerbtem Leder, im Zeugdruck und in der Färberei (Bisterbraun oder Manganbraun auf Wolle), zum Beizen von Hölzern, in der analytischen Chemie, zur Wasserreinigung und in ausgedehnter Weise zu Desinfektionszwecken. Das Natriumsalz (weniger rein und billiger als das K-Salz) wird fast ausschliesslich zur Desinfektion verwendet.

Chromsalze.

Alkali-Chromate.

Kaliumchromat (gelbes oder neutrales chromsaures Kalium, K_2CrO_4, mit 51,62 % CrO_3). Das reine Salz krystallisirt in citronengelben, rhombischen Pyramiden, deren wässrige Lösung auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphtaleïn neutral reagirt. In Alkohol ist es unlöslich. In wässriger Lösung zerfällt es theilweise in $K_2Cr_2O_7$ und OHK. Es ist manchmal stark durch das isomorphe Kaliumsulfat verunreinigt und giebt dann in der stark salzsauren, wässrigen Lösung mit $BaCl_2$-Lösung eine Fällung von in Salzsäure unlöslichem $BaSO_4$. Zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigung wird die schwach salzsaure, wässrige Lösung mit $BaCl_2$ gefällt, der Niederschlag durch Dekantiren ausgewaschen und zur Lösung des Baryumchromats mit Salzsäure und Alkohol digerirt. Den CrO_3-Gehalt bestimmt man, indem man die stark mit H_2SO_4 angesäuerte, wässrige Lösung durch einen Ueberschuss von Mohr'schem Salz reducirt und in der stark verdünnten Lösung das überschüssige Ferrosulfat durch Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt (siehe „Chrom").

Die specifischen Gewichte wässriger Lösungen von 19,5° C. sind nach Kremers, Schiff und Gerlach:

% K_2CrO_4	Spec. Gew.	% K_2CrO_4	Spec. Gew.	% K_2CrO_4	Spec. Gew.	% K_2CrO_4	Spec. Gew.
1	1,008	11	1,093	21	1,186	31	1,292
2	1,016	12	1,101	22	1,196	32	1,304
3	1,024	13	1,110	23	1,207	33	1,315
4	1,033	14	1,120	24	1,217	34	1,327
5	1,041	15	1,129	25	1,227	35	1,339
6	1,049	16	1,138	26	1,238	36	1,351
7	1,058	17	1,147	27	1,249	37	1,363
8	1,066	18	1,157	28	1,259	38	1,375
9	1,075	19	1,167	29	1,270	39	1,387
10	1,084	20	1,177	30	1,281	40	1,399

100 Theile Wasser lösen bei

0°	58,90 Th.	40°	66,98 Th.	80°	75,06 Th.
10°	60,92 -	50°	69,00 -	90°	77,08 -
20°	62,94 -	60°	71,02 -	100°	79,10 -
30°	64,96 -	70°	73,04 -		

Natriumchromat ($Na_2 Cr O_4 + 10 H_2 O$). Das sehr leicht in Wasser lösliche Salz krystallisirt aus der auf 52° B. eingedampften Lösung beim Erkalten in gelben Nadeln aus, die durch Centrifugiren von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden. Es zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst. Als Verunreinigungen finden sich Alkalisulfate und Karbonate. Der $Cr O_3$-Gehalt wird durch Titration bestimmt.

Anwendung. Die beiden neutralen Chromate finden beschränkte Anwendung in der Färberei und zur Darstellung von Chromfarben.

Kaliumbichromat (rothes oder saures chromsaures Kalium, $K_2 Cr_2 O_7$, mit 68,09 % $Cr O_3$). Kommt in schön gelbrothen, triklinen Krystallen in den Handel, die gewöhnlich durch etwas $K_2 SO_4$ verunreinigt sind, auch einen geringen Rückstand beim Auflösen in Wasser hinterlassen. Es ist (wie das neutrale Salz) in der Rothgluth schmelzbar und wird in sehr hoher Temperatur in neutrales Salz, Chromoxyd und Sauerstoff zerlegt. Das feste Salz und die wässrige Lösung sind sehr giftig und ätzen stark. In Alkohol ist es unlöslich.

100 Theile Wasser lösen nach Alluard bei

	$K_2 Cr_2 O_7$		$K_2 Cr_2 O_7$		$K_2 Cr_2 O_7$
0°	4,6 Th.	40°	25,9 Th.	80°	68,6 Th.
10°	7,4 -	50°	35,0 -	90°	81,1 -
20°	12,4 -	60°	45,0 -	100°	94,1 -
30°	18,4 -	70°	56,7 -		

Die specifischen Gewichte und Gehalte der Lösungen von 19,5° C. sind nach Kremers und Gerlach:

% $K_2 Cr_2 O_7$	Spec. Gew.	% $K_2 Cr_2 O_7$	Spec. Gew.	% $K_2 Cr_2 O_7$	Spec. Gew.
1	1,007	6	1,043	11	1,080
2	1,015	7	1,050	12	1,087
3	1,022	8	1,056	13	1,095
4	1,030	9	1,065	14	1,102
5	1,037	10	1,073	15	1,110

Für die Handelswaare wird ein $Cr O_3$-Gehalt von 67,5—68,0% garantirt; man bestimmt die $Cr O_3$ durch Titration und den SO_3-Gehalt gewichtsanalytisch wie oben.

Anwendung. Es wird in grossen Mengen in der Färberei verwendet, ferner zur Darstellung von Chromsäure, Chromoxyd, Chromalaun und sonstigen Chromverbindungen, zur Darstellung vieler Farben, zur Fabrikation von Anilin- und Alizarinfarben, zu Zündmassen, zur Reinigung von Holzessig, zur Entfuselung von Branntwein, in der Photographie (Chromleim), in der Photolithographie, zum Härten und Konserviren anatomischer Präparate, zur Herstellung der Chromsäurelösung für Bunsen-Elemente etc. etc.

Natriumbichromat ($Na_2 Cr_2 O_7$, mit 76,39% $Cr O_3$). Das reine Salz kommt in hyacinthrothen, triklinen mit Prismen $2 H_2O$ krystallisirt in den Handel; dieselben sind sehr hygroskopisch, zerfliessen leicht, schmelzen etwas über 100° C. und verlieren dabei das Krystallwasser. In grösster Menge wird es indessen im entwässerten Zustande als eine bröckelige Masse bez. in Platten und verunreinigt durch Natriumsulfat, unlösliche kohlige Substanzen etc. in den Verkehr gebracht, deren $Cr O_3$-Gehalt 73—74% betragen soll.

Man bestimmt in der Regel nur den $Cr O_3$-Gehalt durch Titration. Reine, wässrige Lösungen haben folgende specifische Gewichte und Gehalte:

% $Na_2 Cr_2 O_7$	Spec. Gew.	% $Na_2 Cr_2 O_7$	Spec. Gew.
1	1,007	30	1,208
5	1,035	35	1,245
10	1,071	40	1,280
15	1,105	45	1,313
20	1,141	50	1,343
25	1,171		

Anwendung. Es wird wie das Kaliumbichromat verwendet und hat dasselbe wegen seines niedrigeren Preises vielfach verdrängt, besonders in der Färberei und im Zeugdruck.

Chromfluorid ($Cr_2 F_6 + 8 H_2 O$). Das Fluorid und seine Doppelsalze dissociiren leicht in wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Chromhydroxyd $Cr(OH)_3$, und werden seit einigen Jahren als Beizmittel in der Färberei und im Zeugdruck angewendet. Im Handel kommt das Fluorid als luftbeständiges, dunkelgrünes Pulver vor, das in hölzernen oder kupfernen Gefässen in Wasser gelöst wird.

Chromacetat, Chromchlorid, Chromisulfat etc. finden ebenfalls als Chrombeizen ausgedehnte Anwendung in der Färberei u. s. w.

Chromalaun ($Cr_2 (SO_4)_3 . K_2 SO_4 + 24 H_2 O$, mit 15,28% $Cr_2 O_3$, 9,41% $K_2 O$, 32,04% SO_3). Das Präparat bildet grosse Oktaëder, die im auffallenden Lichte schwarz, im durchfallenden Lichte dunkelviolett gefärbt erscheinen. In 100 Th. kaltem Wasser lösen sich etwa 20 Th.

mit bläulich-violetter Farbe auf; durch Kochen wird die Lösung grün und giebt nach dem Eindampfen erst Krystalle, wenn sie längere Zeit in der Kälte gestanden hat. Der Chromalaun entsteht in grossen Massen als Abfallprodukt aus der zu Oxydationszwecken, z. B. bei der Fabrikation von Anthrachinon etc., benutzten Mischung von Kaliumchromatlösungen und Schwefelsäure.

Den Cr_2O_3-Gehalt bestimmt man durch Oxydation des Cr_2O_3 zu CrO_3 in der mit Kali oder Natron versetzten Lösung mittels in kleinen Mengen zugegebenen Natriumsuperoxyds, Zerstörung des Ueberschusses von Na O durch Erwärmen der Lösung unter Einleiten von CO_2, starkes Ansäuern der abgekühlten Lösung mit H_2SO_4 und Titration der Chromsäure (wie oben). Etwaige Verunreinigung des Alauns durch K_2SO_4 ergiebt sich aus der wie gewöhnlich ausgeführten SO_3-Bestimmung und der Ermittelung des Glühverlustes (Wasser) bei mässiger Hitze.

Anwendung. Er wird hauptsächlich in der Färberei als Beizmittel und zur Herstellung von Chromacetatbeize (mittels Bleiacetat) etc. verwendet; ausserdem bei der Fabrikation von chromgarem Leder in Mischung mit Kochsalz, zur Herstellung von Chromlüster für die Thonwaarenindustrie u. s. w. Grosse Massen werden zu chromsauren Salzen regenerirt.

Zinksalze.

Zinkvitriol ($ZnSO_4 + 7H_2O$). Im reinen Zustande bildet das Salz farblose, glasglänzende, rhombische Krystalle, die in trockener Luft schnell verwittern und beim schnellen Erhitzen im Krystallwasser schmelzen. Aus Lösungen von 30° C. krystallisirt es mit 6 Molekülen Wasser: diese verliert das Salz beim Erhitzen auf wenig über 100° C., während das letzte Wasser erst beim gelinden Glühen fortgeht.

In starker Glühhitze zersetzt sich der Zinkvitriol in Zn O, SO_2 und O. Das rohe Salz kommt in Platten und Kegeln in den Handel, die man aus geschmolzenen Krystallen hergestellt hat.

Die häufigst vorkommende Verunreinigung ist Mangansulfat; seltener finden sich kleine Mengen der Sulfate von Cu, Fe, Ca, Mg und Cd darin. Mangan und Eisen scheiden sich beim Uebersättigen der wässrigen Lösung mit Ammoniak beim Stehen an der Luft als Hydroxyde aus.

Kupfer und Kadmium werden durch H_2S aus der mit H_2SO_4 angesäuerten wässrigen Lösung gefällt. Die unerhebliche Verunreinigung durch $CaSO_4$ und $MgSO_4$ beeinträchtigt die technische Verwendung des Vitriols nicht.

	100 Theile Wasser lösen bei				
	$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$		$ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$
0°	43,02	115,22	60°	74,20	313,48
10°	48,36	138,21	70°	79,25	369,36
20°	53,13	161,49	80°	84,60	442,62
30°	58,40	190,90	90°	89,78	533,02
40°	63,52	224,05	100°	95,03	653,59
50°	68,75	263,84			

Specifische Gewichte und Gehalte wässriger Lösungen bei 15° C.

% $ZnSO_4 + 7H_2O$	Spec. Gew.	% $ZnSO_4 + 7H_2O$	Spec. Gew.
5	1,029	35	1,231
10	1,059	40	1,271
15	1,091	45	1,310
20	1,124	50	1,352
25	1,167	55	1,399
30	1,193	60	1,445

Anwendung. Zum Konserviren von Holz und Häuten, zum Desinficiren, in der Kattundruckerei, zur Darstellung von Zinkpräparaten und Farben (Griffith's Weiss, Lithopon etc.), in der Medicin, zur Darstellung von Sauerstoff und rauchender Schwefelsäure, als Zusatz bei der Firnissbereitung u. s. w.

Chlorzink ($ZnCl_2$). Das wasserfreie Chlorid ist eine durchscheinende, weissliche Masse vom spec. Gew. 2,75 (Zinkbutter), die sehr hygroskopisch ist, sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst, bei 100° schmilzt und in der Rothgluth destillirt. Es entzieht organischen Substanzen die Elemente des Wassers, verkohlt Holz, verwandelt in concentrirter Lösung Papier in Pergamentpapier und wirkt höchst ätzend. In den Handel kommt es in Form von Stücken, die man gewöhnlich nur auf ihre Löslichkeit in Wasser (Freisein von Oxychlorid) prüft. Die concentrirten wässrigen Lösungen von Chlorzink, ebenfalls Handelswaare, prüft man auf freie Säure (Entfärbung von Ultramarinpapier) und auf ihr spec. Gewicht.

Die Gehalte und specifischen Gewichte wässriger Lösungen bei 19,5° C. sind nach Krämer:

% $ZnCl_2$	Spec. Gew.	% $ZnCl_2$	Spec. Gew.
5	1,045	35	1,352
10	1,091	40	1,420
15	1,137	45	1,488
20	1,186	50	1,566
25	1,238	55	1,650
30	1,291	60	1,740

Anwendung. Zum Imprägniren von Holz (Eisenbahnschwellen) und zur Konservirung thierischer Stoffe; bei der Darstellung von Pergamentpapier, Aether, Stearinsäure; in der Färberei als Beize für Anilinblau, mit Chlorkalk zum Bleichen des Papiers; bei chemischen Arbeiten als wasserentziehendes Mittel und als Bad zum Erhitzen von Gefässen auf bestimmte, höhere Temperaturgrade; zum Desinficiren, in der Chirurgie als Aetzmittel. Durch Anrühren der syrupartigen Lösung mit einer entsprechenden Menge Zinkoxyd erhält man das sehr hart werdende Zinkoxychlorid, das als Zahnkitt und in Mischung mit Glaspulver als Metallkitt verwendet wird.

Die mit Salmiak versetzte Lösung von Zink in Salzsäure (1 Th. Zink, 1 Th. Salmiak) dient als Löthwasser und zum Verzinnen und Verbleien von Kupfer und Eisen.

Zinkacetat, $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$, löst sich sehr leicht in Wasser und wird als Beizmittel in der Färberei angewendet. Auf Verunreinigungen prüft man es wie den Zinkvitriol.

Die Zinksalze sind giftig.

Kupfersalze.

Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$). Das Salz kommt in grossen, hellblauen und durchsichtigen triklinen Krystallen in den Handel, die in trockener Luft oberflächlich verwittern. Am häufigsten ist der Vitriol durch Ferrosulfat verunreinigt, seltener durch erhebliche Mengen von Zink- und Nickelsulfat; fast immer enthält er Spuren von Wismuth, Arsen und Antimon. Gewöhnlich prüft man nur auf Freisein von Eisen, indem man die wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt. Zur genauen Untersuchung empfiehlt sich die Hampe'sche Methode der „Handelskupferanalyse" (siehe S. 221 u. f.). Fällt man aus der Lösung einer abgewogenen Menge (3—5 g) des Salzes das Kupfer elektrolytisch aus, so geben sich hierbei schon nennenswerthe Mengen von Arsen und Antimon zu erkennen (siehe S. 196).

Beim Erhitzen auf ca. 200° C. verliert der Kupfervitriol alles Wasser und giebt ein weissliches, sehr hygroskopisches Pulver. In Alkohol ist er unlöslich. 100 Th. Wasser lösen nach Poggiale bei

10°	20°	40°	80°	100°
36,9	42,3	56,9	118,0	203,3 Th. $CuSO_4 + 5H_2O$
20,9	23,5	30,3	53,1	75,3 Th. $CuSO_4$

Gehalt und spec. Gew. der Lösungen bei 15° C.

% $CuSO_4+5H_2O$	Spec. Gew.	% $CuSO_4+5H_2O$	Spec. Gew.	% $CuSO_4+5H_2O$	Spec. Gew.
1	1,007	10	1,069	19	1,144
2	1,013	11	1,076	20	1,152
3	1,020	12	1,084	21	1,160
4	1,027	13	1,091	22	1,169
5	1,033	14	1,096	23	1,177
6	1,040	15	1,114	24	1,185
7	1,048	16	1,121	25	1,193
8	1,055	17	1,129		
9	1,062	18	1,137		

Anwendung. In der Färberei und zur Darstellung grüner und blauer Farben, zum Konserviren des Holzes und der Thierbälge, zum Beizen des Saatgetreides und zur Vernichtung von pflanzlichen Parasiten (Bordelaiser Brühe etc.), in der Galvanoplastik, in der Metallurgie zur Herstellung des Magistrals zur Silbergewinnung, zum Präpariren der Thonkugeln für den Deacon-Process der Chlorgewinnung; in der Medicin als Aetzmittel u. s. w.

Kupferchlorid ($CuCl_2$, krystallisirt: $CuCl_2+2H_2O$).

Dieses Salz wird hauptsächlich bei der Fabrikation von Anilinviolett als Sauerstoffüberträger benutzt und kann für diese Verwendung sulfathaltig sein, ferner zur Herstellung von waschechtem Schwarz (Melanin), zum Zeichnen von Wäsche etc., zur Reinigung des Goldes u. s. w.

Gewöhnlich wird es nur auf einen Eisengehalt geprüft (wie Kupfervitriol, s. oben) und der Kupfergehalt durch Titration der heissen, salzsauren Lösung mittels Zinnchlorürlösung nach dem Verfahren von Weyl (S. 201 u. f.) bestimmt. Verunreinigende Alkalisalze (Na Cl etc.) erhält man, wenn man das Kupfer aus der wässerigen Lösung durch H_2S fällt und das Filtrat vom Cu S abdampft. Das reine, wasserhaltige Salz bildet schön grüne, rhombische Prismen oder Nadeln; das durch Erhitzen über 100° entwässerte Chlorid bildet eine braune, sehr hygroskopische Masse. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Wässerige Lösungen von 17,5° C. haben nach Franz folgende Gehalte:

Spec. Gew.	% $CuCl_2$	Spec. Gew.	% $CuCl_2$	Spec. Gew.	% $CuCl_2$
1,018	2	1,170	16	1,362	30
1,036	4	1,195	18	1,395	32
1,055	6	1,222	20	1,429	34
1,073	8	1,250	22	1,462	36
1,092	10	1,278	24	1,495	38
1,118	12	1,306	26	1,528	40
1,144	14	1,334	28		

Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 + 6\,H_2O$. Die bei niedriger Temperatur erhaltene Verbindung mit $6\,H_2O$ schmilzt schon bei ca. 30° C. und bildet hellblaue tafelförmige Krystalle; in geringerer Kälte erhält man dunkelblaue, prismatische Krystalle des Salzes mit $3\,H_2O$, die bei 115° C. schmelzen. Beide Salze sind sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Als Verunreinigungen finden sich vor: Nitrate von Pb, Zn und Na, sowie Sulfate von Cu und Na. Die nicht absichtlich verunreinigte Handelswaare soll bis zu 7 % an Verunreinigungen enthalten.

Blei kann man durch Abdampfen der Lösung mit überschüssiger H_2SO_4 als Sulfat abscheiden und bestimmen; aus dem Filtrate vom $PbSO_4$ fällt man das Kupfer elektrolytisch, aus der entkupferten Lösung das Zink (nach dem Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak) durch H_2S als ZnS. Das Filtrat vom ZnS wird eingedampft, die Ammonsalze verjagt und in dem Glührückstande Ca, Mg und Alkalisalze bestimmt. Zur SO_3-Bestimmung wird eine besondere Portion wiederholt mit Salzsäure abgedampft und die verdünnte, salzsaure Lösung heiss durch $BaCl_2$-Lösung gefällt.

Anwendung. Als Oxydationsmittel bei der Fabrikation der Theerfarben, zur Darstellung von Kupferfarben, zum Ueberkupfern (Brüniren) von Eisen, in der Kattundruckerei u. s. w.

Kupferacetat (krystallisirter Grünspan, $Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$).

Das in dunkel-blaugrünen Krystallen in den Handel kommende Salz ist gewöhnlich sehr rein und nur durch eine minimale Menge Eisen verunreinigt. Man prüft es auf seine Reinheit wie den Kupfervitriol.

Anwendung. Beim Zeugdruck und zur Herstellung von Kupferfarben (Schweinfurter Grün etc.).

Bleisalze.

Bleiacetat (Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 3\,H_2O$).

Der reine, weisse Bleizucker krystallisirt in farblosen Tafeln oder Säulen, die in trockener Luft verwittern, allmählich Wasser und etwas Essigsäure unter Aufnahme von Kohlensäure verlieren. Frisch bereitetes Salz löst sich vollkommen klar in Wasser; die Lösung des verwitterten Salzes ist durch Bleikarbonat getrübt, das man durch einige Tropfen Essigsäure auflöst. Bei 75° C. schmilzt das Salz im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei 280°. 1 Th. Salz löst sich bei 15° in 1,5 Th. Wasser, bei 40° in 1 Th., bei 100° in 0,5 Th. Alkohol löst etwa $^1/_8$ seines Gewichts; in Aether ist es unlöslich. Fällt man die Lösung durch H_2S, so darf das Filtrat vom PbS

keinen Abdampfungsrückstand hinterlassen (Eisen). Auf Kupfer prüft man, indem man eine koncentrirte wässerige Lösung des Salzes durch H_2SO_4 fällt und das eingedampfte Filtrat vom $PbSO_4$ mit Ammoniak übersättigt.

Brauner Bleizucker. Dieses aus rohem Holzessig und Glätte hergestellte Präparat kommt im geschmolzenen Zustande in unregelmässigen Stücken in den Handel. Man bestimmt den Bleigehalt durch Ausfällung aus der Lösung des Salzes mittels H_2SO_4.

Anwendung. Bleizucker wird überwiegend in der Färberei und beim Zeugdruck zur Herstellung von Beizen (essigsaure Thonerde, Rothbeize) und zur Fabrikation von Bleifarben verwendet, ferner zur Darstellung von basischem Acetat, Bleiessig und Bleiwasser.

Den Essigsäuregehalt im Bleizucker und Bleiessig bestimmt man nach Salomon, indem man die Lösungen mit titrirter Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphtaleïn stark alkalisch macht und den Ueberschuss mit gestellter, gleichwerthiger Essigsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung zurücktitrirt. Aus der Differenz ergiebt sich die an Blei gebundene Essigsäure. Bleiessig wird zunächst mit titrirter Essigsäure angesäuert, Kalilauge im Ueberschuss zugesetzt und dann mit Essigsäure zurücktitrirt.

Fresenius fällt die Auflösung von 5 g Bleizucker in Wasser in einem $^1/_4$ Literkolben durch einen gemessenen kleinen Ueberschuss von H_2SO_4, schwenkt um, füllt zur Marke auf, setzt noch so viel Wasser hinzu, wie dem Volumen des ausgefallenen Bleisulfats (spec. Gew. 6,3) entspricht, schüttelt und filtrirt durch ein trockenes Filter. Aus einem Fünftel des Filtrats (50 ccm) fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung, wägt das Baryumsulfat und findet so aus der zur Fällung des Bleis verbrauchten Schwefelsäure den Bleigehalt des Acetats. Weitere 50 ccm werden mit Normalalkali titrirt, die H_2SO_4 in Abzug gebracht und dadurch der Essigsäuregehalt des Bleiacetats ermittelt.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$. Das Salz kommt in farblosen oder weissen, regulären Krystallen (Oktaëder und Kombinationen von Oktaëder und Würfel) in den Handel, die selten nennenswerth verunreinigt sind. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich; die bei 20° C. gesättigte Lösung (spec. Gew. 1,415) enthält 37 % PbN_2O_6. Schwache Salpetersäure und 90 %-iger Alkohol lösen nur geringe Mengen; in starker Salpetersäure und absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Zur Prüfung auf Verunreinigungen führt man das Blei durch Abdampfen der Lösung mit überschüssiger H_2SO_4 in Sulfat über und untersucht den beim Verdampfen des Filtrats vom $PbSO_4$ etwa verbleibenden Rückstand auf Cu, Fe und Ca.

Anwendung. Es wird in viel geringerer Menge als das Acetat

in der Färberei, beim Zeugdruck und zur Herstellung von Bleifarben verwendet. Mit Bleisuperoxyd gemischt dient es als Zündmasse.

Bleisulfat, $PbSO_4$. Rohes Bleisulfat wird in grossen Massen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aluminiumacetat und Ferriacetatlösungen in den Kattundruckereien erhalten und zum grössten Theil an Bleihütten verkauft. Kleinere Quantitäten werden zu Bleifarben (Bleiweiss, Chromgelb, Mennige) verarbeitet. Es kommt als wasserhaltige und bräunlich gefärbte Masse in den Handel; die Färbung rührt von dem zur Umsetzung mit Alaun oder Eisenalaun verwendeten holzessigsauren Blei her. Die Untersuchung erstreckt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Bleigehalts. Man löst eine Durchschnittsprobe von einigen g in einer heissen koncentrirten Lösung von Ammoniumacetat, filtrirt und fällt aus der verdünnten Lösung durch H_2SO_4 reines Bleisulfat. Auf den Hüttenwerken probirt man die Waare auf trockenem Wege, durch Schmelzen mit Pottasche, Mehl und Eisen (s. „Bleiproben" S. 249 ff.).

Zinnsalze.

Zinnchlorür (Zinnsalz, $SnCl_2 + 2H_2O$). Die Handelswaare besteht aus fettglänzenden, farblosen oder blass gelblichweissen Krystallnadeln, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Centrifugiren befreit sind. Gewöhnlich enthält es nur die dem zur Herstellung verwendeten Zinn und der Salzsäure entstammenden Verunreinigungen in geringer Menge, selten ist es durch Bittersalz oder Zinkvitriol verfälscht.

Nur das frisch bereitete Präparat löst sich in wenig Wasser und in absolutem Alkohol vollkommen auf; längere Zeit der Luft ausgesetzte Waare enthält in Wasser unlösliches Oxychlorid, das durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit Zinnzusatz wieder in $SnCl_2$ übergeführt wird.

Beim starken Verdünnen der wässrigen Lösung scheidet sich reichlich Oxychlorür, $Sn(OH)Cl$ ab; mit Salzsäure, Salmiak oder Weinsäure versetzte Lösungen bleiben klar. Das feste Salz und seine Lösungen nehmen begierig Sauerstoff aus der Luft auf.

Untersuchung. Man bestimmt den $SnCl_2$-Gehalt, indem man eine abgewogene Quantität des Salzes in heisse, salzsaure Eisenchloridlösung (im Ueberschuss angewendet) einträgt und in der sehr stark verdünnten, mit H_2SO_4 und Na_2SO_4 versetzten Lösung das entstandene Eisenchlorür mit Permanganatlösung titrirt (siehe „Eisen" S. 35).

Nach Lenssen wird die mit Seignettesalz und einer Lösung von $NaHCO_3$ versetzte Zinnsalzlösung mit Jodlösung nach dem Zusatze frisch bereiteter Stärkelösung bis zum Eintritte der Blaufärbung titrirt; 251,68 Th. Jod entsprechen 118,15 Th. Zinn.

Verunreinigungen durch Blei, Kupfer, Zink und Eisen bleiben als Schwefelmetalle zurück, wenn man die mit Ammoniak übersättigte Lösung des Salzes mit einer reichlichen Menge von gelbem $(NH_4)_2S$ versetzt und einige Zeit erwärmt. Schwefelsaure Salze veranlassen Fällung von $BaSO_4$ in der stark salzsauren, verdünnten Lösung. Nach Merz bleiben Zinksulfat und Magnesiumsulfat als krystallinische Partikel ungelöst zurück, wenn man einige g des Salzes mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols verrührt; etwa vorhandenes Zinnoxychlorid bleibt hierbei in Flocken ungelöst.

Die Gehalte der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösungen lassen sich annähernd aus ihrem specifischen Gewichte ermitteln.

Gerlach hat für Lösungen von 15° C. folgende Tabelle aufgestellt:

% $SnCl_2 + 2H_2O$	Spec. Gew.	% $SnCl_2 + 2H_2O$	Spec. Gew.	% $SnCl_2 + 2H_2O$	Spec. Gew.	% $SnCl_2 + 2H_2O$	Spec. Gew.
2	1,013	22	1,161	42	1,352	62	1,613
4	1,026	24	1,177	44	1,374	64	1,644
6	1,040	26	1,194	46	1,397	66	1,677
8	1,054	28	1,212	48	1,421	68	1,711
10	1,068	30	1,230	50	1,445	70	1,745
12	1,083	32	1,249	52	1,471	72	1,783
14	1,097	34	1,268	54	1,497	74	1,821
16	1,113	36	1,288	56	1,525	75	1,840
18	1,128	38	1,309	58	1,554		
20	1,144	40	1,330	60	1,582		

Anwendung. Es wird namentlich in der Färberei als Beizmittel und zur Reduktion von Indigo, Eisenoxyd und Manganoxyd auf Zeugen angewendet. Ausserdem zur galvanischen Verzinnung, zur Darstellung von Goldpurpur, Lackfarben etc.

Zinnchlorid (Doppelchlorzinn, $SnCl_4$). Die reine, flüssige Verbindung kommt selten in den Handel; weit häufiger kommt es als wasserhaltige, mit Chlornatrium versetzte Salzmasse und in koncentrirten Lösungen vor. Lösungen von Zinn in Königswasser werden in der Färberei salpetersaures Zinn, Zinnkomposition, Zinnsolution, Physik, Scharlachkomposition, Rosirsalz u. s. w. genannt und sind gewöhnlich durch freie Salpetersäure, Eisenchlorid, Chlorzink, Kochsalz und Zinnchlorür verunreinigt oder absichtlich (mit den 3 letztgenannten Verbindungen) versetzt. Mit $5\,H_2O$ bildet das Chlorid eine weisse Salzmasse, die wie die anderen Präparate verwendet wird.

Prüfung. Zinnchlorür giebt sich beim Zusatze von Sublimatlösung durch Abscheidung von Quecksilberchlorür (Kalomel) zu erkennen; Kupfer, Blei, Zn und Fe bleiben als S-Metalle bei der Behandlung mit

Ammoniak und Schwefelammonium zurück. Alkalisalze erhält man neben Zn- und Fe-Salzen, wenn man das Zinn aus der Lösung durch H_2S fällt und das Filtrat abdampft. Salpetersäure weist man durch ein Stückchen Eisenvitriol nach, der die Flüssigkeit in der nächsten Umgebung roth färbt.

Den Gesammt-Zinngehalt findet man, indem man einen Streifen von reinem, starken Zinkblech etwa 12 Stunden in der Lösung stehen lässt, das ausgefällte schwammige Zinn mit einem Haarpinsel herunterbringt, es auswäscht, in heisser Eisenchloridlösung auflöst und das entstandene Eisenchlorür in der Lösung titrirt (siehe oben, Zinnchlorür).

$$Sn + Fe_2Cl_6 = SnCl_2 + 2\,FeCl_2.$$

Man kann das Zinn auch in Salzsäure lösen und in der Lösung nach dem Verfahren von Lenssen titriren.

In einer besonderen Probe titrirt man das vorhandene Zinnchlorür nach demselben Verfahren und findet so das in dem Präparate enthaltene Zinnchlorid aus der Differenz beider Zinnbestimmungen.

Wenn die Zinnchloridlösung nicht erheblich verunreinigt ist, lässt sich ihr annähernder Gehalt aus dem specifischen Gewicht feststellen. Man benutzt hierzu die nachstehende Tabelle von Gerlach; Temperatur der Lösungen 15° C.[1]).

Spec. Gew.	% $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$	Spec. Gew.	% $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$
1,030	5	1,320	45
1,059	10	1,366	50
1,091	15	1,416	55
1,124	20	1,468	60
1,158	25	1,526	65
1,195	30	1,587	70
1,235	35	1,727	80
1,276	40	1,893	90

Anwendung. Als Beizmittel in der Färberei, namentlich beim Färben mit Cochenille und Alizarin; in der Zeugdruckerei und zur Herstellung von Farblacken.

Ammoniumzinkchlorid (Pinksalz, $SnCl_4 . 2\,NH_4Cl$). Dieses Präparat bildet schöne, weisse Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Man prüft (wie oben) auf den Zinngehalt, da das Salz häufig einen Ueberschuss von Salmiak enthält. Es wird vielfach als Ersatz für das stärker ätzende Zinnchlorid in der Färberei u. s. w. verwendet.

[1]) Diese Tabelle darf beim käuflichen Zinnchlorid meist nicht benutzt werden, da dieses häufig nach seiner Bereitungsweise Chlornatrium oder Chlorammonium enthält (s. u. Pinksalz). D. H.

Natriumstannat (zinnsaures Natron, Präparirsalz, $Na_2SnO_3 + 3H_2O$). Das reine Salz bildet farblose Krystalle; die gewöhnliche Handelswaare pflegt stark durch Soda und Aetznatron verunreinigt zu sein, ist auch nicht selten arsenhaltig. Man bestimmt den Zinngehalt durch Ausfällen mittels Zink, Lösen des ausgewaschenen Zinns in Salzsäure und Titriren nach dem Verfahren von Lenssen (siehe oben). Auf Arsen prüft man mit Benutzung eines einfachen Marsh'schen Apparates. Es dient als Präparirsalz (Grundirsalz) für baumwollene und wollene Gewebe in der Färberei und im Zeugdruck, zum Bleichen baumwollener Garne, zum Verzinnen u. s. w.

Silber- und Goldsalze.

Silbernitrat (Höllenstein, $AgNO_3$). Das reine Salz krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Tafeln, die sich, wenn Staub hinzutreten kann, am Licht schwärzen. Bei 218° C. schmilzt das Nitrat und erstarrt zu einer krystallinisch-strahligen Masse. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. 100 Theile Wasser lösen bei:

0°	19,5°	54°	85°	100°	
121,9	227,3	500	714	1111	Theile $AgNO_3$.

Prüfung. Das reine Salz löst sich vollkommen klar in Wasser auf, die farblose Lösung darf sich beim starken Uebersättigen mit Ammoniak nicht trüben (Blei, Wismuth) oder bläulich färben (Kupfer).

Den Silbergehalt bestimmt man gewichtsanalytisch als Chlorsilber, maassanalytisch durch Titration mit Rhodanammoniumlösung nach der Methode von Volhard (siehe „Silber"). Das für chirurgische Zwecke in Stengeln (Aetzstifte) in den Handel kommende Salz ist von solchen, die für den gleichen Zweck durch Zusammenschmelzen mit KNO_3 hergestellt werden, durch das Aussehen nicht zu unterscheiden. Man berechnet den Salpetergehalt entweder aus dem Resultate der Silberbestimmung (als Differenz an 100%), oder man bestimmt in dem Abdampfungsrückstande des Filtrates vom Chlorsilber das Chlorkalium und berechnet daraus das KNO_3. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Salpeter, wenn man einen Streifen Fliesspapier mit der wässrigen Lösung tränkt, trocknet und verascht, an der stark alkalischen Reaktion des Rückstandes.

Anwendung. In der Photographie, zur Herstellung von Silberspiegeln, in der Medicin, zum Schwarzbeizen von Metallen, zur Herstellung der Versilberungsbäder für die Alfenidefabrikation, zum Zeichnen von Wäsche etc. Der Verbrauch für photographische Zwecke wird auf 30 Millionen Mark jährlich geschätzt.

Goldchlorid ($Au Cl_3$) bildet eine gelbbraune, zerfliessliche Masse, die sich leicht und mit gelbrother Farbe in Wasser, Alkohol und Aether lösst.

Chlorwasserstoff-Goldchlorid ($H Au Cl_4 + 4 H_2 O$) bildet lange, gelbe Krystallnadeln. Beim vorsichtigen Erhitzen im bedeckten Porzellantiegel bis zum starken Glühen hinterlassen beide Präparate reines Gold, das reine Chlorid ($Au Cl_3$) 64,79 %, die salzsaure Verbindung 47,69 %.

Beide dienen zur Herstellung von Vergoldungsbädern, von Goldpurpur und anderen Goldpräparaten.

Natriumgoldchlorid (Goldsalz, $Na Au Cl_4 + 2 H_2 O$). Das Salz krystallisirt in goldgelben, rhombischen Prismen, die leicht verwittern. Der Goldgehalt beträgt 49,5 %. Es ist in Wasser leicht löslich.

Anwendung. In der Photographie zum Tönen der Papierbilder, in der Porzellanmalerei, zum Färben von Glasflüssen (Rubinglas) und in der Medicin.

Kaliumgoldchlorid ($K Au Cl_4 + 2 H_2 O$) und ***Ammoniumgoldchlorid*** ($2 NH_4 Au Cl_4 + 5 H_2 O$) sind gelbe, gut krystallisirende Salze, die wie das „Goldsalz" verwendet werden.

Untersuchung. Zur Goldbestimmung erhitzt man eine kleine Einwage der mit dem halben Gewichte $Na_2 CO_3$ gemischten Salze in einem bedeckten Porzellantiegel allmählich bis zum Glühen, lässt erkalten, löst die Salze in heissem Wasser, trocknet, glüht und wägt das Gold. Von Verunreinigungen findet sich nur Kupfer in Spuren vor. Zur Bestimmung desselben fällt man das Gold aus der salzsauren Lösung der Goldverbindung durch Zusatz von reinem Eisenvitriol unter Erwärmen aus und leitet in das Filtrat längere Zeit Schwefelwasserstoff.

Die Silber- und Goldsalze sind sehr giftig.

Künstliche Düngemittel.

Von

Dr. **O. Böttcher,**

stellvertretendem Vorstand d. landw. Versuchsstation Möckern.

I. Allgemeine Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngemittel.

1. Die Stickstoffbestimmung.

A. Gesammtstickstoff nach der Kjeldahl'schen Methode.

Schon lange ist festgestellt, dass die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode[1]) bei allen Substanzen, deren Stickstoffgehalt nach der Natronkalkmethode bestimmt werden konnte, vorzügliche Resultate liefert, und es ist daher wohl in allen Laboratorien die Natronkalkmethode durch die Kjeldahl'sche verdrängt worden.

Letztere ist von vielen Chemikern so wesentlich umgeändert, verbessert und vereinfacht worden, dass Prof. Stutzer schon früher vorgeschlagen hat, derselben den Namen „Sulfatmethode", im Gegensatz zur Natronkalkmethode, zu geben, da es unmöglich ist, zur genaueren Bezeichnung des jetzigen Verfahrens dem Namen Kjeldahl's alle diejenigen hinzuzufügen, welche an der Verbesserung der Methode mitgearbeitet haben. Trotz der mannigfachen Abänderungen ist das Princip geblieben, nämlich Umwandlung der gesammten organischen Stickstoffverbindungen in schwefelsaures Ammoniak durch Kochen mit koncentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart Sauerstoff abgebender Körper, wonach dann durch Destillation mit Natronlauge das Ammoniak leicht abgeschieden und bestimmt werden kann.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. XXII. 366.

a) In salpetersäurefreien Substanzen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in gewöhnlichen, nicht salpetersäurehaltigen Substanzen empfiehlt sich am besten die Modifikation der Kjeldahl'schen Methode von Wilfarth[1]), welcher zuerst fand, dass durch Zusatz von Metalloxyden die Zersetzungsdauer bedeutend abgekürzt wird. Als die geeignetsten Metalle erwiesen sich Kupfer und Quecksilber, und zwar werden mit Vortheil auf 1 g Substanz ca. 0,5 g entwässerter Kupfervitriol oder 0,7 g Quecksilberoxyd oder ca. 1 g metallisches Quecksilber verwandt. Das Quecksilber wirkt am intensivsten auf die Oxydation, sodass die Zersetzung erheblich weniger Zeit erfordert, als beim Zusatz von Kupfersulfat; jedoch muss bei Anwendung von Quecksilber oder Quecksilberoxyd beim späteren Abdestilliren des Ammoniaks der Natronlauge so viel Schwefelkaliumlösung (ca. 25 ccm einer Lösung von 40 g Kalium sulfuratum im Liter) zugefügt werden, dass die ganze Menge des Quecksilbers als Schwefelquecksilber ausgefällt wird und die Flüssigkeit schwarz erscheint, auch ist, um das Stossen zu vermeiden, ein Zusatz von granulirtem Zink erforderlich. — Der Zusatz von Schwefelkalium ist nicht nothwendig, wie ich schon vor Jahren festgestellt habe[2]), wenn man für eine starke Wasserstoffentwicklung sorgt und hierzu vor der Destillation ca. $1^1/_2$ g Zinkstaub (der natürlich N-frei sein muss und wenig Zinkoxyd enthalten soll) in den Destillationskolben bringt. Die Mercurammonverbindungen werden durch den Wasserstoff im status nascendi leicht und vollständig zersetzt, und das Ammoniak geht ebenso schnell über, wie bei der Anwendung von Schwefelkalium und Zink. Nachdem ich festgestellt, dass in verschiedenen stickstoffreichen, schwer zersetzbaren Substanzen, wie Hornmehl, Fischmehl u. s. w., bei Anwendungen von Quecksilber bedeutend mehr Stickstoff gefunden wird, als bei Verwendung von Kupfersulfat, halte ich folgendes Verfahren, nach dem an hiesiger landwirthschaftlicher Versuchsstation seit ca. 10 Jahren gearbeitet wird, für das empfehlenswertheste:

1 g der fein zerkleinerten und zerriebenen Substanz bringt man in ein Kölbchen von böhmischem Glase (von ca. 150 ccm Inhalt), giebt 1 Tropfen Quecksilber (ca. 1 g) und 25 ccm einer Schwefelsäure zu, welche man erhält, indem man in ein Liter koncentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) 200 g Phosphorsäureanhydrid[3]) einträgt, und erhitzt nun das Kölbchen über dem Drahtnetz anfangs mit kleiner Flamme,

[1]) Chem. Ztg. 9, 286, 502.
[2]) Landw. Versuchsst. 41. S. 170.
[3]) Das Gemisch ist stets auf Stickstoff zu prüfen.

später bis zum lebhaften Sieden[1]). Bei Substanzen, welche bei der Zersetzung stark schäumen, setzt man etwas Paraffin hinzu. Um das lästige Entweichen von Säuredämpfen und ein Verspritzen von Schwefelsäure zu vermeiden, verschliesst man das Kölbchen lose mit dem zuerst von Kreusler empfohlenen, aus einer weiten Glasröhre herzustellenden Glasstopfen, welcher in eine lange, nach unten zugeschmolzene Spitze ausgezogen ist. Das Kölbchen lässt man so lange auf der Flamme, bis der Inhalt vollständig klar geworden ist. Die Zeit, welche erforderlich ist, um dieses zu erreichen, ist sehr sehr verschieden und hängt von der Beschaffenheit der Substanz ab; oft genügt schon ein $^1/_2$ stündiges Kochen, bei Fleischmehl, Blutmehl u. s. w. gebraucht man dagegen 2—3 Stunden, weshalb man bei allen schwerer zersetzbaren Substanzen der Sicherheit wegen mindestens 3 Stunden kochen soll. Nach dem Erkalten wird der gesammte Inhalt des Kölbchens mit etwa 200 ccm Wasser quantitativ in einen ca. 500 ccm fassenden Destillationskolben[2]) gespült und das gebildete Ammoniak nach Zusatz von 100 ccm Natronlauge von 32° Bé. (N-frei) und 1—1,5 g Zinkstaub abdestillirt[3]) und in titrirter Schwefelsäure aufgefangen.

---

[1]) Die Aufschliesskölbchen stellt man zweckmässig schief auf das Drahtnetz, damit nicht die untere oft ungleichmässig starke Fläche derselben erhitzt wird, sondern mehr die gleichmässig starke Seitenfläche; man hat hierzu verschiedene Apparate konstruirt, welche 15—20 Kölbchen aufnehmen können und so das Aufschliessen von 15—20 Proben zu gleicher Zeit gestatten. Das Aufschliessen muss in einem gut ziehenden Abzuge und in ammoniakfreier Atmosphäre stattfinden. Sehr empfehlenswerth ist es, den ganzen Apparat zum Aufschliessen auf eine Bleiplatte mit umgebogenen Rändern zu stellen und diese dick mit Sand zu bestreuen, damit bei etwaigem Springen eines Kölbchens während des Erhitzens die siedende Schwefelsäure in den Sand fliesst und mit Ausnahme der Verunreinigung des Brenners keine sonstigen Beschädigungen anrichten kann.

[2]) Vielfach nimmt man das Aufschliessen der stickstoffhaltigen Substanzen gleich in grösseren Kolben vor, aus denen dann direkt abdestillirt werden kann; das Aufschliessen in solchen grösseren Kolben (ca. 500 ccm fassend) dauert zwar etwas länger als in den oben angegebenen kleinen Kölbchen und erfordert mehr Gas, erspart aber das Umspülen aus dem Aufschliesskölbchen in den Destillationskolben, wobei namentlich auch eine Verlustquelle vermieden wird.

[3]) Die Destillation kann mit oder ohne Kühlung erfolgen, bei letzterer muss das untere Ende des Destillationsrohres in die vorgelegte Schwefelsäure eintauchen. Empfehlenswerth ist es, das Ammoniak durch gekühlte Zinnröhren von so engem Lumen (5—6 mm lichter Weite) zu destilliren, dass in denselben durch die aufeinanderfolgenden Portionen des Destillates eine ununterbrochene Ausspülung stattfindet; das Ende des Kühlrohres wird durch ein Glasrohr mit einem Erlenmeyer'schen Kolben (von 3—400 ccm) verbunden, der mit 20 ccm titrirter

Bei Substanzen, welche sich schlecht zerkleinern lassen, wägt man, um richtige Durchschnittsproben zu erhalten, 3—5 g ab, kocht mit 50 bis 60 ccm Schwefelsäure und 2—3 g Quecksilber, spült nach dem Erkalten in einen geaichten 300 ccm fassenden Kolben, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um und destillirt 100 ccm mit Natronlauge und Zinkstaub ab.

Die überschüssige Schwefelsäure wird mit verdünnter Natronlauge unter Anwendung von ca. 2 ccm Congoroth-Lösung als Indikator zurücktitrirt und aus dem gefundenen Ammoniak der Stickstoffgehalt berechnet.

Zur Herstellung der Congoroth-Lösung schüttelt man 2 g Congoroth mit 500 ccm 50 procentigem Alkohol, bis alles gelöst ist, und fügt dann 500 ccm Wasser zu.

Das Aufschliessen der stickstoffhaltigen Substanzen mit Schwefelsäure wird ganz erheblich beschleunigt und dadurch ganz wesentlich an Zeit und Gas gespart, wenn man nach J. W. Gunning[1]) verfährt, und der Schwefelsäure eine grössere Menge Kaliumsulfat zusetzt. Dieses Verfahren ist von verschiedenen Autoren (Atterberg, Arnold, Wedemeyer) geprüft und als brauchbar empfohlen; auch ich habe mich von der Brauchbarkeit desselben überzeugt und halte eine Mischung von 20 ccm Phosphor-Schwefelsäure mit 1 g Quecksilber und 10—15 g Kaliumsulfat für die beste und am schnellsten wirkende Oxydirungsflüssigkeit. Bei Substanzen, welche nicht schäumen, setzt man das Kaliumsulfat gleich aufangs mit der Schwefelsäure zu, sonst erfolgt der Zusatz am zweckmässigsten erst nach kurzem

---

Schwefelsäure beschickt und noch mit einer kleinen Will-Varrentrapp'schen Vorlage versehen ist. Um bei der Destillation ein Uebergehen geringer Mengen von Natronhydrat in das Destillationsrohr zu vermeiden, ist es nothwendig, dass zwischen dieses und den Destillationskolben wenigstens ein grösseres Kugelrohr mit nach unten umgebogenem Rohr eingeschaltet wird. Bei Anwendung von Zinkstaub genügt selbst dieses nicht, vielmehr muss man in solchen Fällen die von Kjeldahl selbst empfohlenen Vorlagen anwenden, welche im hiesigen Laboratorium bereits seit ca. 15 Jahren in Gebrauch sind und zu gleicher Zeit als Fang- und Waschvorrichtung dienen; man muss hierbei die Destillation einmal unterbrechen, damit das sich in den Vorlagen ansammelnde Wasser in den Destillationskolben zurückfliesst.

O. Förster (Chem. Ztg. 1899, **23**, 197) hat Vorlagen empfohlen, welche ein beständiges Zurückfliessen des sich ansammelnden Ueberschusses an Kondensationswasser in den Destillationskolben gestatten, wodurch die sonst nothwendige zeitweise Unterbrechung der Destillation vermieden wird. Wenn diese Apparate nicht zu zerbrechlich sind, dürften sie zu empfehlen sein.

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. 1889, **28**, 188.

Aufkochen und erfolgter Auflösung der Substanz. Beim weiteren Kochen wird die Flüssigkeit meist nach 30 Minuten farblos und damit ist die Aufschliessung beendet; nach 5—10 Minuten langem Stehen kann man mit Wasser verdünnen und den Kölbcheninhalt in den Destillationskolben überspülen, um das Ammoniak wie oben abzudestilliren.

b) In salpetersäurehaltigen Substanzen bezw. Salpeter.

Sehr zu beklagen war es, dass das Kjeldahl'sche Verfahren nicht zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in allen stickstoffhaltigen Körpern geeignet war, denn diese Methode war bei solchen Stickstoffverbindungen nicht anwendbar, welche bisher nur nach der Dumas'schen Methode untersucht werden konnten, welche also Stickstoff in Form von Nitraten enthielten. Durch verschiedene erschienene Arbeiten ist nun festgestellt worden, dass das Kjeldahl'sche Verfahren eine allgemeine Anwendung zulässt und dasselbe durch geeignete Abänderungen bei allen stickstoffhaltigen Körpern angewandt werden kann.

Zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs in salpeterhaltigen Stoffen empfiehlt sich

a) Das Jodlbaur'sche Verfahren[1]),

welches darauf beruht, die betreffenden Substanzen mit einer phenolhaltigen Schwefelsäure aufzuschliessen, den Nitratstickstoff in Nitrophenol und dieses durch Amidirung mittels Zinkstaubes in Amidophenol zu verwandeln. Der Stickstoff des Amidophenols wird nach der Sulfatmethode auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Bestimmungen werden nach meinen Erfahrungen am zweckmässigsten in folgender Weise ausgeführt.

Von den nitrathaltigen trocknen Düngermischungen wägt man 1 g ab und bringt diese Menge quantitativ in einen Aufschliesskolben (von böhmischem Glase) von ca. 350 ccm Inhalt; hierauf fügt man unter beständigem Umschütteln und fortwährendem Kühlen in kaltem Wasser allmählich 30 ccm Phenolschwefelsäure[2]) zu und lässt die Mischung $^1/_2$—1 Stunde unter bisweiligem Umschwenken stehen, bis möglichst alles gelöst ist. Nach dieser Zeit setzt man wieder unter kräftigem

[1]) Landw. Versuchsst. 1888, Bd. 35, 447.

[2]) Die Phenolschwefelsäure enthält in 1 Liter koncentrirter Schwefelsäure 200 g Phosphorsäureanhydrid und 40 g Phenol; man stellt dieselbe am vortheilhaftesten in der Weise her, dass man die angegebene Menge Phosphorsäureanhydrid in einem Theile der reinen Schwefelsäure löst, ebenso die verlangte Menge Phenol in dem anderen Theile und erst nach dem Erkalten beide Lösungen zusammengiesst.

Umschütteln und starker Kühlung ganz allmählich 2—3 g getrockneten, stickstofffreien Zinkstaub zu, sowie 1 Tropfen (1 g) Quecksilber; wenn man genügend schüttelt und kühlt, so kann man den Zinkstaub hintereinander eintragen, ohne dass man Verluste zu befürchten hat. Nach 1—2 stündigem Stehen bringt man das Aufschliesskölbchen auf die Flamme und kocht — anfangs vorsichtig, um ein Ueberschäumen zu verhüten —, bis der Inhalt klar und farblos geworden ist; hierauf lässt man erkalten, spült mit Wasser in einen Destillationskolben und destillirt das gebildete Ammoniak wie gewöhnlich ab; da zum Aufschliessen 30 ccm Phenolschwefelsäure verwandt wurden, muss man bei der Destillation 110 ccm Natronlauge zusetzen.

Sind die zu untersuchenden Substanzen feucht, so mischt resp. zerreibt man dieselben vor dem Zusatz der Phenolschwefelsäure mit etwas stickstofffreiem Gips oder man verfährt nach den Angaben Stutzer's, d. h. man fügt zu der zu untersuchenden Substanz in dem Aufschliesskölbchen 20—25 ccm Wasser, schüttelt um und stellt das Kölbchen in einen auf 100—110° erwärmten Trockenschrank, bis alles Wasser verdunstet ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Kühlen 30 ccm Phenolschwefelsäure zu, ferner nach $^1/_2$—1 stündigem Stehen 2—3 g Zinkstaub und 1 Tropfen Quecksilber und behandelt die Bestimmung weiter, wie oben angegeben.

Auch bei der Untersuchung von Kali- und Natronsalpeter nach dieser Methode verfährt man am besten auf diese Weise, wendet jedoch nur 0,5 g Substanz an. Um eine bessere Durchschnittsprobe zu erhalten, löst man 10 g Salpeter in 500 ccm Wasser, bringt 25 ccm dieser Lösung in das Aufschliesskölbchen und dampft bei 100—110° ein.

β) Das Förster'sche Verfahren[1]).

Da Förster bei einer grossen Reihe von Versuchen, welche er nach dem Vorgang Anderer mit Phenolschwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von reducirenden Substanzen, angestellt hatte, stets Verluste von 0,3—0,5 Proc. Stickstoff erlitt, die sich nicht anders erklären liessen als dadurch, dass kleine Mengen von Salpetersäure, welche der Einwirkung der Phenolsulfonsäure entgingen, bei dem darauf folgenden Erhitzen sich verflüchtigten, so suchte er diese Verluste durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron (Natriumthiosulfat) zu vermeiden.

Vom Salpeter, der fein zerrieben werden muss, bringt man 0,5 g, von salpeterhaltigen Mischdüngern 1 g, in einen gewöhnlichen Aufschliesskolben, oder man löst eine grössere Menge Substanz in Wasser und verdampft

---

[1]) Chem. Ztg. 1889, **13**, 229.

eine etwa 0,5 g Salpeter entsprechende Menge in dem Aufschliesskolben zur Trockne, setzt dann 15 ccm einer am besten 6 procentigen Phenolsulfonsäure zu und, nachdem der Salpeter durch Schütteln hierin vollkommen gelöst ist, 1—2 g unterschwefligsaures Natrium, sowie nach Zersetzung desselben noch 10 ccm reine Schwefelsäure und ca. 1 g Quecksilber. Hierauf kocht man wie gewöhnlich, bis die Flüssigkeit farblos ist und destillirt das Ammoniak in oben angegebener Weise ab.

Das unterschwefligsaure Natrium darf nicht vor der Phenolsulfonsäure zugegeben werden, weil durch die dann sehr lebhafte Reaktion beträchtliche Verluste an Stickstoff entstehen. Ein Gehalt der Phenolsulfonsäure von mehr als 7 und weniger als 4 Proc. Phenol beeinträchtigt die Resultate. Eine Kühlung wie bei dem Jodlbaur'schen Verfahren ist weder bei der Lösung des Nitrates in der Phenolsulfonsäure noch bei dem Zusatz des unterschwefligsauren Natriums erforderlich.

Die Oxydation der organischen Körper ist meist schon nach $1^1/_2$ Stunde beendigt.

Dieses Verfahren liefert sichere Resultate und ist bequemer und daher empfehlenswerther als die umständliche uud zeitraubende Jodlbaur'sche Methode, um so mehr, da diese nur bei genauester und peinlichster Ausführung richtige Zahlen giebt; bei dem letzteren Verfahren bildet sich auch kein schwer lösliches Sulfat, wodurch bei der nachherigen Destillation das Stossen vermieden wird.

B. Ammoniakstickstoff.

Der in Form von Ammoniak vorhandene Stickstoff der Ammoniumsalze des Handels und der ammoniakalischen Düngemittel wird durch Destillation mit frisch gebrannter, möglichst kohlensäurefreier Magnesia[1]) (ca. 3 g auf 1 g Ammoniak) bestimmt. Enthält die zu untersuchende Substanz neben dem Ammoniakstickstoff keine leicht zersetzbaren organischen Stickstoffverbindungen, so kann die Destillation auch mit Natronlauge vorgenommen werden.

Man löst 20 g der zu untersuchenden Substanz in einem Liter Wasser, pipettirt von dieser Lösung 25 ccm = $^1/_2$ g Substanz in den Destillationskolben des Kjeldahl'schen Apparates, verdünnt mit ca. 150 ccm Wasser und giebt ca. 3 g Magnesia usta zu. Hierauf verbindet man den Kolben schnell mit dem Destillationsrohr, schüttelt um

[1]) Verwendet man zum Zurücktitriren der Schwefelsäure Natronlauge und Kongoroth (oder weit besser Methylorange. G. L.) als Indikator, so werden die Resultate von dem Kohlensäuregehalte der Magnesia usta nicht beeinflusst.

und destillirt ca. 100 ccm ab; das übergehende Ammoniak wird wie gewöhnlich in titrirter Schwefelsäure aufgefangen und die überschüssige Säure dann mit Natronlauge zurücktitrirt.

Der Ammoniakstickstoff kann auch mittels des Knop'schen Azotometers volumetrisch bestimmt werden; die Resultate sind bei guter Ausführung sehr zuverlässig. (Siehe Bd. I S. 116 ds. Werkes.)

C. Salpeterstickstoff.

Die alten Methoden zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs durch Glühen mit Kieselsäure etc., sowie durch Reduktion mit Zinkeisenspiralen sind wohl nirgends mehr im Gebrauch, da dieselben durch folgende Methoden verdrängt worden sind:

a) Die Schlösing-Grandeau-Wagner'sche[1] *Methode*[2].

In ein Kochfläschchen von 250—300 ccm Inhalt, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn. Das untere, eng zugeschmolzene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Oeffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr, geeignet gebogen, bis in eine mit ausgekochtem Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Messröhre, welche zweckmässig oben mit Glashahn versehen und von oben nach unten in $^1/_{10}$ ccm getheilt ist.

In das Kochfläschchen bringt man 40 ccm einer Eisenchlorürlösung, welche ca. 200 g Eisen im Liter enthält, und ebensoviel 20 %-ige Salzsäure. Darauf giebt man einige ccm Salzsäure in die Trichterröhre, öffnet den Glashahn, um durch die abfliessende Säure die in dem Glasröhrchen befindliche atmosphärische Luft zu verdrängen, schliesst den Hahn wieder, bevor der letzte Rest der Salzsäure aus dem Trichter abgeflossen ist, und bringt den Inhalt des Kochfläschchens zum Sieden. Sobald alle atmosphärische Luft aus dem Kölbchen verdrängt ist, bringt man eine mit Wasser gefüllte, 100 ccm fassende Messröhre über das Gasleitungsrohr, giesst darauf 10 ccm einer „Normalsalpeterlösung", welche im Liter genau 33 g reines, salpetersaures Natron enthält, in die Trichterröhre und stellt den Glashahn so, dass die Normallösung langsam in die stets im Sieden zu haltende Eisenlösung tropft. Ist die Normallösung bis auf einen kleinen Rest heruntergetropft, so wird die Trichterröhre zweimal nacheinander mit 20 %-iger Salzsäure nachgespült,

[1]) Chem. Ztg. 1884, 8, 37.

[2]) Vgl. Bd. I, S. 281 und S. 774.

welche man in gleicher Weise tropfenweise in die siedende Eisenlösung fliessen lässt. Wenn kein Stickoxyd mehr entwickelt wird, so ist die Operation beendet. Die Messröhre wird nun zur Seite gestellt, durch eine neue ersetzt und ohne dass die Eisenchlorürlösung inzwischen aus dem Kochen gekommen ist, in das Trichterrohr 10 ccm der zu bestimmenden salpetersäurehaltigen Lösung (Salpeter oder salpeterhaltige Mischdünger) gegossen, welche so koncentrirt sein muss, dass 50—90 ccm Stickoxydgas entwickelt werden. Ist die Entwicklung zu Ende, was man leicht an der vollständigen Verdichtung der in die Gasleitungsröhre eintretenden Dämpfe erkennt, auch die Trichterröhre wieder zweimal mit Salzsäure nachgespült, so kann man in gleicher Weise noch 6—7 weitere Bestimmungen folgen lassen, ohne die Eisenlösung zu erneuern; zum Schluss führt man noch eine Kontrolbestimmung mit 10 ccm Normal-Salpeterlösung aus. Hierauf öffnet man den Glashahn ganz, um Luft in das Kochfläschchen eintreten zu lassen, entfernt dann die Flamme und beschickt den Apparat mit neuer Eisenlösung für weitere Bestimmungen.

Die mit Stickoxyd gefüllten Messröhren hat man inzwischen mit untergehaltenem Schälchen, das mit Wasser gefüllt ist, in einen hohen Glascylinder gebracht, welcher Wasser von beliebiger Temperatur enthält; die Röhren werden durch Messingklammern, die sich auf den Rand des Cylinders legen, festgehalten. Der Cylinder ist mit einem Tubus und Abflussröhrchen versehen, welches zur Ausgleichung des beim Einsetzen der Messröhren sich erhöhenden Wasserniveaus dient. Haben die in dem Kühlcylinder angesammelten Messröhren dieselbe Temperatur angenommen, so liest man die Volumina an Stickoxydgas bei Gleichstellung des äusseren und inneren Wasserniveaus ab, worauf dann die Berechnung, ohne dass eine Temperatur- oder Luftdruckmessung nöthig ist, sehr leicht vorgenommen werden kann.

Diese Methode ist sehr einfach und empfiehlt sich besonders für solche Fälle, wo man zahlreiche Salpeterbestimmungen hintereinander auszuführen hat; sie erfordert allerdings einiges Geschick des Analytikers.

Berechnung: Hat man Chilisalpeter untersucht, von diesem 33 g auf 1 Liter abgewogen und von der Lösung 10 ccm zur Bestimmung verwandt, so kann man mit Hülfe der Grandeau'schen Tabelle aus dem erhaltenen Stickoxydvolumen direkt den procentischen Stickstoffgehalt des Salpeters ablesen; hat man diese Tabellen nicht zur Hand, so berechnet man den Gehalt in folgender Weise: Haben z. B. 10 ccm der Normalsalpeterlösung 90,0 ccm Stickoxydgas geliefert und 10 ccm des zu untersuchenden Salpeters 86,1 ccm, so enthält der letztere $\frac{86{,}1 \times 100}{90{,}0} =$ 95,67 % salpetersaures Natron oder $\frac{95{,}67 \times 14}{85} = 15{,}76$ % Stickstoff.

Von salpeterhaltigen Düngermischungen löst man ebenfalls 33 g in 1 Liter Wasser und verwendet 10, 20, resp. 30 ccm des Filtrates zur Bestimmung, sodass mindestens 50 ccm Stickoxydgas gewonnen werden.

β) Die Ulsch'sche Methode[1]).

Dieselbe gründet sich darauf, dass durch Erwärmen einer Nitratlösung mit verdünnter Schwefelsäure und sehr fein vertheiltem, im Wasserstoffstrome reducirtem Eisen die Salpetersäure ausserordentlich schnell und vollständig zu Ammoniak reducirt und als solches bestimmt werden kann.

In einen $^1/_2$ Liter fassenden Rundkolben mit flachem Boden bringt man 25 ccm der wässrigen Nitratlösung, welche höchstens 0,5 g Kaliumnitrat oder die äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes enthält — bei Chilisalpeter 8 g : 500, davon 25 ccm —, dann 10 ccm verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,35 (erhalten durch Mischen von ungefähr 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. koncentrirter Schwefelsäure) und endlich 5 g des käuflichen „Ferrum hydrogenio reductum". Um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, verschliesst man den Kolben mit einem kleinen, birnenförmigen Glasgefäss — ähnlich wie die Kreusler'schen Glasstopfen — von etwa 25 ccm Inhalt und füllt dieses mit kaltem Wasser, sodass dasselbe zugleich als Rückflusskühler dient.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr kleiner Flamme unterhält man eine lebhafte, doch nicht zu stürmische Gasentwicklung und steigert die Hitze in dem Maasse, als die Reaktion schwächer wird, sodass nach etwa 4 Minuten, vom Beginn des Erwärmens an gerechnet, die Flüssigkeit unter noch andauernder Gasentwicklung zu sieden beginnt, was an dem Abtropfen des kondensirten Wassers an der Spitze des aufgesetzten kleinen Rückflusskühlers leicht zu erkennen ist. Nachdem man etwa eine halbe Minute im schwachen Sieden erhalten hat, ist die Reduktion vollständig beendet. Dieselbe erfordert somit kaum 5 Minuten Zeit.

Man verdünnt nun den Kolbeninhalt mit 50 ccm Wasser, übersättigt mit 20 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,25 und destillirt das Ammoniak wie gewöhnlich ab und fängt dasselbe in titrirter Schwefelsäure auf. Ein Zusatz von Zink vor der Destillation ist ganz überflüssig, ebenso sind die oben angegebenen Vorrichtungen zum Zurückhalten der zerstäubten alkalischen Flüssigkeit unnöthig. Da das gesammte Flüssigkeitsvolumen sehr gering ist, so wird das ganze Ammoniak durch etwa 5—7 Minuten dauerndes lebhaftes Kochen ausgetrieben.

Diese Methode empfiehlt sich der Sicherheit und Schnelligkeit der

[1]) Chem. Centralbl. 1890, 2, 925. Vgl. die ausführliche Beschreibung Bd. I, S. 275.

Ausführung wegen sehr und namentlich zu einzelnen Bestimmungen mehr als die vorher beschriebenen; man kann nach derselben eine Salpetersäurebestimmung, ausschliesslich der Vorbereitung der Substanz und der Titration des Ammoniaks, in 15—20 Minuten ausführen.

γ) *Die von König*[1]) *angegebene Methode.*

5 g Salpeter werden in 1 Liter Wasser gelöst und hiervon 100 ccm = 0,5 g Salpeter oder eine 0,5 g Salpeter entsprechende Menge Salpetersäure in anderen Düngemitteln in einen ca. 500—600 ccm fassenden Kolben gebracht, dazu 18—20 g salpetersäurefreies Kaliumhydroxyd (eine Stange), 75 ccm Spiritus und je 8—10 g Zink- und Eisenstaub, sowie einige Körnchen gereinigte Thierkohle, welche das Schäumen verhütet, gegeben. Der Kolben wird alsdann mit einer Peligot'schen, etwa 200 ccm fassenden U-förmigen Kugelröhre, welche 10 ccm Normalschwefelsäure enthält und in einer mit kaltem Wasser gefüllten Wanne hängt, verbunden. Um ein Uebers pritzen von Kalilauge zu verhüten, wendet man ein mit einer Kugel versehenes Verbindungsrohr an, welches in der Kugel umgebogen ist.

Man lässt einige (etwa 3—4) Stunden stehen, bis die erste heftige Wasserstoffentwicklung vorüber ist, und destillirt dann mit einer ganz kleinen Flamme, sodass die Destillation ungefähr 2 Stunden dauert. Dieselbe ist beendet, wenn aller Spiritus überdestillirt ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, welche sich als Tropfen in der Destillationsröhre ansetzen und den Hals der Vorlage heiss machen.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, diese Vorschrift ganz genau zu befolgen.

Wesentlich schneller ausführbar als dieses Verfahren ist die von mir beschriebene, von E. Raab angegebene

δ) *Zink-Eisenmethode*[2]),

welche sich wie die König'sche auf folgendes Princip gründet: Wird ein salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit erhitzt, in welcher Wasserstoff im status nascendi in genügender Menge auftritt, so gelingt es, alle Salpetersäure in Ammoniak überzuführen, so dass man aus dessen Menge die der Salpetersäure mit Genauigkeit berechnen kann. Nach verschiedenen Voruntersuchungen wurde folgendes Verfahren festgestellt: 10 g Salpeter oder salpeterhaltiger Mischdünger werden in 500 ccm Wasser gelöst; von dieser Lösung werden 25 ccm (bei Mischdüngern

---

[1]) Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe S. 139.

[2]) Landw. Versuchsst. 1892, Bd. 41, 370.

50 ccm) entsprechend 0,5 (bezw. 1 g) Substanz in dem ca. 500 ccm fassenden Destillationskolben des Kjeldahl'schen Apparates mit ca. 120 ccm Wasser, ca. 5 g stickstofffreiem Zinkstaub, ca. 5 g Eisenpulver (Ferrum hydrogenio reductum) und 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. versetzt und hierauf die Verbindung am Destillationsapparat hergestellt, nachdem vorher 20 ccm titrirte Schwefelsäure vorgelegt worden sind. Nach 1—2-stündigem Stehen und mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destillirt man ca. 100 ccm ab und titrirt in bekannter Weise zurück.

Beim Destilliren darf man anfangs nur mit kleiner Flamme erhitzen, damit eine zu heftige Wasserstoffentwicklung, wodurch Natronlauge mit übergerissen werden könnte, vermieden wird. Bei Anwendung der Kjeldahl'schen Vorstösse (siehe oben) ist übrigens ein Uebergehen von Natronlauge so leicht nicht zu befürchten.

Die Methode liefert sowohl in reinem Salpeter, als auch in den Mischdüngern der verschiedensten Art gleich gute Resultate und empfiehlt sich ihrer Einfachheit und Billigkeit wegen für alle Laboratorien, in denen vielfach Bestimmungen des Salpeterstickstoffs in Salpetern und Salpetermischungen verlangt werden.

Th. T. Schmitt[1]) bringt in einen 750 ccm fassenden Erlenmeyerkolben 40 ccm Eisessig und 15 g eines Gemisches aus gleichen Theilen Zinkstaub und Eisenpulver, lässt unter Umschütteln 50 ccm Nitratlösung, entsprechend 0,5 g Substanz, zufliessen und schüttelt kräftig um. Die sofort beginnende starke Wasserstoffentwicklung hält ca. 15 Minuten an; nach dieser Zeit wird nochmals die gleiche Menge des Metallgemisches zugegeben und umgeschüttelt. Tritt ein breiiges Erstarren der ganzen Masse ein, so giebt man ca. 30 ccm Wasser zu. Nach 30—40 Minuten ist die Reduktion beendet und das Ammoniak kann unter Zusatz von Natronlauge abdestillirt werden.

Stutzer[2]) bewirkt die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak mittels Aluminiumblech in alkalischer Lösung. Die Reduktion dauert ca. 12 Stunden.

Devarda[3]) giebt ein Verfahren an, welches im Princip darauf beruht, dass die Salpetersäure in verdünnter Kalilauge mit Hülfe von Aluminium und Zinkpulver in Ammoniak übergeführt wird. 0,5 g Substanz werden in einem Kolben mit ca. 60 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Kalilauge vom spec. Gew. 1,3 sowie 2—2,5 g einer Legirung versetzt, die aus 45 Theilen Aluminium, 50 Theilen Kupfer und 5 Theilen Zink besteht. Nachdem der Kolben mit dem Destillirapparat ver-

[1]) Chem. Ztg. 1890, **14**, I, 410.
[2]) Chem. Centralbl. 1891, S. 162.
[3]) Landw. Versuchsst. 1893, **42**, 130.

bunden ist, erwärmt man gelinde und überlässt das Ganze sich selbst; nach einer halben Stunde ist die Reaktion im Wesentlichen beendet und die Destillation des Ammoniaks kann beginnen.

Bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen lässt sich diese Methode nicht verwenden.

Auf die von W. Ackermann[1]) und Bohlig[2]) beschriebenen Methoden kann hier nur verwiesen werden.

ε) Endlich kann die Salpetersäure auch mit dem Nitrometer bestimmt werden, welche Methode bereits Bd. I, S. 279 ausführlich beschrieben ist.

2. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure tritt uns in den künstlichen Düngemitteln in 4 verschiedenen Formen entgegen, so zwar, dass in dem einen Düngemittel nur eine Form, in anderen zwei, und in manchen Fällen sogar 3 Formen der Phosphorsäure zu bestimmen sind.

Früher nahm man an, dass die Phosphorsäure als dreibasische Säure von der Zusammensetzung H_3PO_4 nur drei Reihen von Salzen bilde:

$CaH_4(PO_4)_2$ einbasisch phosphorsauren Kalk,

$Ca_2H_2(PO_4)_2$ zweibasisch phosphorsauren Kalk,

$Ca_3(PO_4)_2$ dreibasisch phosphorsauren Kalk.

Hilgenstock und Stutzer[3]) haben gefunden, dass die Phosphorsäure in dem Thomasmehl in Form von vierbasisch phosphorsaurem Kalk ($Ca_3(PO_4)_2 CaO$) vorhanden ist.

Der einbasisch phosphorsaure Kalk ist in Wasser löslich, seine Phosphorsäure wird in den Düngemitteln als wasserlösliche Phosphorsäure bezeichnet und bestimmt.

Die zweibasisch phosphorsauren Salze können in den Düngemitteln, wenn nicht schon ursprünglich vorhanden, durch Wechselwirkung von Eisen- und Thonerdeverbindungen auf einbasisch phosphorsauren Kalk entstehen. Dieser Process wird als das „Zurückgehen“ der Phosphorsäure bezeichnet; man bestimmt bei der Analyse also den zweibasisch phosphorsauren Kalk resp. die zurückgegangene Phosphorsäure. Der zweibasisch phosphorsaure Kalk ist unlöslich in Wasser, dagegen löst er sich in citronensaurem Ammoniak.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet mit Kalk, Thonerde und

[1]) Chem. Ztg. 1898, **21**, 690.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 498.

[3]) Report. f. anal. Chem. 6, 425.

Eisenoxyd unlösliche Verbindungen. Diese kommen in den natürlichen Phosphaten (Phosphorit, Apatit, Knochenmehl etc.) vor und werden durch starke Säuren in Lösung gebracht.

Den vierbasisch phosphorsauren Kalk treffen wir nur im Thomasmehl, und diese eigenthümliche Verbindungsform bedingt die schnelle Wirkung der Thomasmehle. Verdünnte Citratammonlösung, sowie verdünnte Citronensäure lösen fast die ganze Menge der Phosphorsäure des vierbasischen Kalkphosphates ebenso leicht, wie gefälltes Dikalciumphosphat. Man konnte sich erst nicht erklären, weshalb die Phosphorsäure der Thomasschlacke, die man als dreibasisch phosphorsauren Kalk wähnte, erheblich wirksamer war als die Phosphorsäure der Phosphorite etc., und hat diese abweichende Eigenschaft nun dadurch ihre Erklärung gefunden, dass die Phosphorsäure der Thomasmehle in einem bisher für unglaublich gehaltenen Zustande an Kalk gebunden ist.

Der Werth der aufgeschlossenen Phosphate wird im Allgemeinen nach dem Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure bestimmt; bei anderen Düngemitteln, wie bei präcipitirtem, phosphorsaurem Kalk, ist der zweibasisch phosphorsaure Kalk, der citratlösliche Kalk, werthbestimmend, bei wieder anderen, wie Phosphoritmehl etc., der dreibasisch phosphorsaure Kalk, beim Thomasmehl der vierbasisch phosphorsaure Kalk — citronensäurelösliche Phosphorsäure — und endlich enthalten die Superphosphate bei Gegenwart von Eisen und Thonerde und nicht ganz vollständiger Aufschliessung, sowie andere unvollkommen aufgeschlossene Düngemittel wasserlösliche, citratlösliche und unlösliche Phosphorsäure.

Es ist daher nothwendig, für die Bestimmung der verschiedenen Arten von Phosphorsäure besondere analytische Methoden festzustellen.

a) Maassanalytische Bestimmung der unlöslichen resp. Gesammtphosphorsäure.

Die maassanalytische Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure ist veraltet und überhaupt keine Methode von absoluter Genauigkeit; sie liefert aber in allen Fällen, wo Phosphate mit sehr geringem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt untersucht werden sollen, für die Fabrikpraxis vielfach genügend genaue Resultate und wird daher für Betriebsanalysen, wo man die Resultate schnell haben muss, noch hier und da angewandt.

5 g der zu untersuchenden Substanz werden in einer Platinschale vollständig eingeäschert und in mässig koncentrirter Salzsäure gelöst; darauf wird die Lösung in einen 250 ccm fassenden Kolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung versetzt man in einem Erlenmeyerkolben mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und löst den entstandenen Niederschlag wieder durch Zusatz von Essig-

säure. Hierauf setzt man noch 10 ccm essigsaures Ammon (100 g Ammon. acetic. puriss. und 100 g Acid. acet. conc. auf 1 Liter) zu und verfährt dann weiter wie bei

b) der maassanalytischen Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten etc. ist nur bei solchen Präparaten zulässig, welche nicht mehr als 1 % Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde enthalten.

Bei Düngemitteln, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20 % beträgt, versetzt man 200 ccm der wässerigen Lösung (20 g : 1000 ccm Wasser) mit 50 ccm essigsaurer Ammoniaklösung (s. oben), um event. das phosphorsaure Eisen und die phosphorsaure Thonerde abzuscheiden. Nach zweistündigem Stehenlassen filtrirt man event. den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit heissem Wasser aus, glüht, wägt und setzt die Hälfte seines Gewichtes als Phosphorsäure (P_2O_5) in Rechnung. Bei Phosphaten mit erheblich mehr als 20 % wasserlöslicher Phosphorsäure versetzt man 100 ccm des Filtrates, nach dem Verdünnen mit 100 ccm destillirtem Wasser, mit 50 ccm essigsaurem Ammoniak und verfährt dann wie oben.

Zur Ausführung der Titration bringt man 50 ccm der event. vom Niederschlage von phosphorsaurem Eisen abfiltrirten, durch das Waschwasser des letzteren natürlich nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Phosphates in einen Erlenmeyerkolben; diese 50 ccm enthalten dann 40 ccm Originallösung und 10 ccm Lösung von essigsaurem Ammon. Man lässt nun aus einer Bürette so lange titrirte Uranlösung[1]) zufliessen, bis ein mit Hilfe eines Glasstabes aus der Flüssigkeit

---

[1]) Titrirte Uranlösung. Zur Herstellung der Normalkoncentration (1 ccm = 0,005 g P_2O_5) löst man 1000 g reines salpetersaures Uran in 28200 ccm Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen von freier Salpetersäure mit 100 g essigsaurem Ammon. Die Lösung lässt man mehrere Tage stehen und filtrirt dann klar ab. Die Titerstellung derselben erfolgt entweder gegen die Lösung eines 16 % wasserlösliche Phosphorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphates oder gegen eine Lösung von reinem Tricalciumphosphat. Zur Herstellung der letzteren digerirt man 5,5 g trockenen, dreibasisch phosphorsauren Kalk mit einer verdünnten Schwefelsäure, welche auf obige Menge 2,85—2,9 g SO_3 enthält; nach dem Digeriren wird die Masse in Wasser gelöst, zu einem Liter aufgefüllt, vom abgeschiedenen Gips und etwa unaufgeschlossenen phosphorsauren Kalk nach längerem Stehen abfiltrirt und in 50 ccm dieser Lösung die Phosphorsäure gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode bestimmt; oder man löst 5,5 g reinen dreibasisch phosphor-

herausgehobener, auf einer weissen Porzellanplatte ausgebreiteter Tropfen beim Einfallenlassen eines Tropfens frisch bereiteter gelber Blutlaugensalzlösung (ca. 0,25 g Blutlaugesalz in 20 ccm Wasser gelöst) einen braunen Ring giebt. Nach dem jedesmaligen Zulassen von Uranlösung ist die Flüssigkeit aufzukochen; durch das Aufkochen wird jedoch stets etwas phosphorsaurer Kalk mit dem Uranniederschlage niedergerissen, weshalb stets eine Vortitration gemacht werden muss. Bei der zweiten Titration versetzt man dann 50 ccm der zu untersuchenden Lösung mit so viel Uranlösung, als beim Vorversuch bis zum Eintreten einer schwachen Reaktion nöthig war, kocht auf und prüft mit Blutlaugensalz; falls die Reaktion noch nicht eintritt, lässt man noch 0,2 ccm der Uranlösung zu, kocht auf und prüft abermals mit Blutlaugensalzlösung. Diese Operation wiederholt man so oft, bis die beim Zusatz von Blutlaugensalz erhaltene Färbung genau derjenigen entspricht, bei welcher man den Titer der Uranlösung ursprünglich gestellt hat. Von der Richtigkeit des Resultates muss man sich stets durch mehrere Titrationen überzeugen.

Die Urantitrirmethode empfiehlt sich jetzt nur noch bei eisen- und thonerdefreien Phosphaten; ist mehr oder weniger Eisen und Thonerde vorhanden, so bestimmt man die Phosphorsäure fast eben so schnell und sicherer gewichtsanalytisch nach der Citratmethode.

Dr. Sigism. Littmann[1]) bestimmt die wasserlösliche Phosphorsäure in Superphosphaten durch Titration mit Natronlauge und Methylorange und nach Zusatz von Natriumcitrat mit Phenolphtaleïn.

c) Gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen resp. Gesammtphosphorsäure.

a) Molybdänmethode.

Als die zuverlässigste Methode der Bestimmung der Phosphorsäure auf gewichtsanalytischem Wege ist die Molybdänmethode anzusehen, weshalb dieselbe auch bei Schiedsanalysen stets allein anzuwenden ist. Dieselbe ist von vielen Chemikern bearbeitet worden, sodass verschiedene specielle Vorschriften für dieselbe empfohlen werden. Da es nicht

---

sauren Kalk in einer eben ausreichenden Menge Salpetersäure, füllt zu einem Liter auf und bestimmt in 50 ccm die Phosphorsäure. Das Mittel von 4—6 absolut sicheren Bestimmungen wird als Titer der Flüssigkeit festgesetzt. Die Lösung muss stets auf Pyrophosphorsäure geprüft werden. Die Uranlösung wird so eingestellt, dass 1 ccm = 0,005 g P_2O_5 entspricht. Die fertige Lösung wird sorgfältig verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt. Der Titer muss zeitweilig revidirt werden.

[1]) Chem. Ztg. 1898, **22**, 691.

möglich ist, diese alle besonders hier anzuführen, so sollen im Folgenden nur zwei Modifikationen ausführlich beschrieben werden, die vielfach geprüft und leicht ausführbar sind und absolut sichere Resultate liefern.

1. Wagner's Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. 25 resp. 50 ccm kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 g P_2O_5 enthalten sind, bringt man in ein Becherglas und versetzt mit so viel koncentrirter Ammonnitratlösung und so viel Molybdänlösung, dass die Gesammtflüssigkeit 15 % Ammonnitrat[1]) enthält und auf 0,1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm Molybdänlösung kommen. Den Inhalt des Becherglases erhitzt man nun im Wasserbade auf ca. 80—90° C., stellt nach 10 Minuten etwa 1 Stunde zur Seite, filtrirt hierauf und wäscht den Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung[2]) aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit 2½%-iger Ammoniaklösung unter reichlichem Nachwaschen des Filters in das Becherglas gespült, durch Umrühren gelöst und noch so viel 2½%-iges Ammoniak zugefügt, dass das ganze Flüssigkeitsvolumen ca. 75 ccm beträgt. Hierauf setzt man auf 0,1 g P_2O_5 10 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren tropfenweise[3]) zu, bedeckt das Becherglas mit einer Glasplatte und lässt 2 Stunden stehen. Den Niederschlag filtrirt man dann ab, wäscht ihn mit 2½%-igem Ammoniak so lange aus, bis die Chlorreaktion verschwunden ist, und trocknet denselben im Trockenschrank. Der getrocknete Niederschlag wird in einen gewogenen Platintiegel gebracht, ebenso das zusammengeknäulte Filter, dieses bei bedecktem Tiegel verkohlt, der schiefgestellte Tiegel schliesslich 10 Minuten in der Flamme eines guten Bunsenbrenners und darauf noch 5 Minuten im Gebläse geglüht; nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen.

Koncentration der Lösungen. 1. Molybdänlösung: 150 g molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst und in 1 Liter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 gegossen.

---

[1]) Durch Zusatz von Ammonnitrat wird an Molybdänlösung gespart; bei Gegenwart von 15 % Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst nothwendigen Molybdänmenge zum Ausfällen, auch wird unter den oben angegebenen Verhältnissen eine schnellere und genauere Ausfällung des Molybdänniederschlages erreicht.

[2]) Beim Auswaschen mit angesäuerter Ammonnitratlösung erhält man vollkommen genaue Resultate, denn nach P. Wagner's Versuchen lösen 100 ccm Molybdänlösung ebenso wie 100 ccm Ammonnitratlösung weniger als 0,1 mg P_2O_5 auf.

[3]) Die Magnesiamixtur muss unter allen Umständen allmählich resp. tropfenweise zugesetzt werden, auch dann, wenn man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annähernd neutralisirt hat.

2. Koncentrirte Ammonnitratlösung: 750 g Ammonnitrat werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

3. Verdünnte Ammonnitratlösung zum Auswaschen: 150 g Ammonnitrat und 10 ccm Salpetersäure werden mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

4. Magnesiamixtur: 55 g krystallisirtes Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium werden in 1 Liter $2^1/_2$%-igem Ammoniak gelöst.

Märcker erwärmt mit Molybdänlösung 3 Stunden bei 50° C.; wäscht den gelben Niederschlag mit verdünnter Molybdänlösung (1 : 1) aus und löst denselben auf dem Filter in 5%-igem Ammoniak, das Filter wird nicht durchstochen. Schliesslich wird mit Salzsäure neutralisirt und mit einer Magnesiamixtur gefällt, welche reicher an Ammoniak und Chlorammonium ist. (550 g Chlormagnesium, 1050 g Chlorammonium, 3,5 Liter 24%-iges Ammoniak und 6,5 Liter destillirtes Wasser.)

Fresenius erwärmt mit Molybdänlösung 4—6 Stunden bei 50° C., wäscht mit einer Flüssigkeit aus, welche man durch Vermischen von 100 Theilen Molybdänlösung, 20 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 und 80 Theilen Wasser erhält, löst den gelben Niederschlag in möglichst wässrigem Ammoniak, neutralisirt annähernd, setzt wieder 6—8 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,925 zu, und nach dem Fällen mit Magnesiamixtur noch ca. 20 ccm Ammoniak.

2. Eine sehr empfehlenswerthe Ausführung der Molybdänmethode, nach welcher seit Jahren an der Versuchsstation Möckern gearbeitet wird, ist folgende:

Man versetzt 25, resp. 50 ccm der salpetersauren und kieselsäurefreien Phosphatlösung[1]), welche 0,1 bis höchstens 0,2 g Phosphorsäure enthalten kann, in einem Becherglase oder Erlenmeyer'schen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt mit so viel Molybdänlösung, dass auf 0,1 g Phosphorsäure ca. 100 ccm Molybdänlösung kommen, und digerirt das Ganze 4—6 Stunden im Wasserbade bei 60° C. Nach dem Erkalten filtrirt man eine kleine Probe der überstehenden Flüssigkeit in ein Reagensglas, fügt das doppelte Volumen Molybdänlösung hinzu und kocht auf; entsteht hierbei noch ein gelber Niederschlag, so bringt man die Flüssigkeit quantitativ in das Becherglas resp. Kölbchen zurück, fügt entsprechend mehr Molybdänlösung hinzu und digerirt von Neuem einige Zeit. Bleibt das Filtrat beim Erwärmen mit Molybdänlösung klar oder scheidet sich nur ein weisser Niederschlag von Molybdänsäure aus, so filtrirt man nach dem Erkalten die gesammte Flüssigkeit, wäscht den

[1]) Salzsaure Lösungen müssen zur Trockne eingedampft, mit Salpetersäure aufgenommen und filtrirt werden; das Filtrat wird dann mit Molybdänlösung gefällt.

gelben Niederschlag mit verdünnter Molybdänlösung (1 : 3) oder verdünnter Ammonnitratlösung[1]) (siehe oben) durch wiederholtes Dekantiren (8—9 Mal) so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist, bis also eine Probe des Filtrates mit Ammoniak übersättigt auf Zusatz von oxalsaurem Ammon sich nicht mehr trübt, oder bis 1 ccm des Waschwassers mit 10 ccm absolutem, mit ein wenig Schwefelsäure angesäuertem Alkohol keine Trübung mehr erzeugt. (Die Filtration sowie das Auswaschen des Niederschlages muss natürlich in ammoniakfreier Atmosphäre erfolgen.) Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon wird nun in verdünntem (1 : 3), erwärmten Ammoniak gelöst, die Lösung durch das Filter filtrirt und das Becherglas resp. Kölbchen sowie das Filter mit heissem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, quantitativ ausgewaschen. Das Filtrat wird mit so viel koncentrirter Salzsäure versetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr sofort, sondern nur ganz allmählich wieder auflöst. Nach vollständiger Abkühlung der Mischung setzt man tropfenweise unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe — ohne die Wände des Glases zu berühren — so viel Chlormagnesiummixtur zu, dass auf 0,1 g P_2O_5 10 ccm von letzterer kommen, fügt noch $^1/_3$ des Volumens koncentrirtes Ammoniak hinzu, sodass das Volumen der gesammten Flüssigkeit ca. 110 ccm beträgt, rührt um und lässt 2 Stunden an einem kühlen Orte stehen.

Alsdann filtrirt man durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt[2]), bringt den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia auf das Filter und wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) so lange aus, bis die Chlorreaktion verschwunden ist. Man verascht dann entweder gleich das nasse Filter mit Niederschlag in einem gewogenen Platintiegel oder trocknet erst, bringt dann den Niederschlag in den Tiegel, verascht das getrocknete Filter am Platindraht, fügt die Asche dem Niederschlag hinzu, befeuchtet mit 2—3 Tropfen Salpetersäure und erhitzt den Platintiegel zuerst sehr gelinde, um ein Verspritzen zu verhüten, dann stärker, und endlich 10 Minuten in stärkster Bunsenflamme oder 5 Minuten im Gebläse resp. im Rössler'schen Ofen, bis der Niederschlag[3]) weiss ist.

---

[1]) Zum Auswaschen des gelben Niederschlages kann auch verdünnte Salpetersäure (1 %-ig) oder eine Flüssigkeit benutzt werden, welche aus 100 Theilen Molybdänlösung, 20 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und 80 Theilen Wasser besteht.

[2]) Den Niederschlag durch einen durchlöcherten, mit Asbestfilter versehenen Goochtiegel zu filtriren, halte ich nicht für empfehlenswerth, da die fein krystallinischen Niederschläge sehr leicht durch das Filter hindurchgehen und die ganze Operation dann wiederholt werden muss.

[3]) Der Niederschlag wird nach beendetem Glühen und Wägen mit neutraler Silberlösung betupft und darf dann keine Gelbfärbung zeigen.

Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen. Das Glühen muss bis zur Gewichtskonstanz wiederholt werden. Multiplicirt man die Menge der gefundenen pyrophosphorsauren Magnesia (nach Abzug der Filterasche) mit 0,6396, so erhält man die Menge der in 25 resp. 50 ccm Phosphatlösung enthaltenen Phosphorsäure.

Koncentration der Lösungen. 1. Molybdänlösung: 500 g reine Molybdänsäure werden in einem Gemisch von 1 Liter Wasser und 1 Liter Ammoniak (0,91 spec. Gew.) gelöst und diese Lösung wird allmählich in 8 Liter verdünnte Salpetersäure gegossen, hergestellt aus 2 Litern Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 6 Litern Wasser.

Magnesiamixtur: 550 g krystallisirtes Chlormagnesium und 700 g Chlorammonium werden in Wasser gelöst, mit 3500 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,97 versetzt und zu 10 Litern aufgefüllt.

H. Neubauer[1]) hat nachgewiesen, dass bei starkem und längerem Glühen der pyrophosphorsauren Magnesia Verluste durch Verflüchtigung von Phosphorsäure stattfinden, welche durch den mit Magnesia belegten Deckel des Platintiegels zurückgehalten und in dem Deckelbelag nachgewiesen werden kann; er hat daher vorgeschlagen, bei den Phosphorsäurebestimmungen nach der Molybdänmethode eine entsprechende Korrektion anzubringen. Die vom Verbande der landwirthschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche ausgeführten gemeinsamen Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure nach den in den verschiedenen Laboratorien bewährten und ausgebildeten Modifikationen der Molybdänmethode haben jedoch den Beweis geliefert, dass es ganz falsch sein würde, ohne weiteres für jede beliebige Ausführung der Molybdänmethode die Neubauer'schen Korrektionszahlen zur Anwendung zu bringen. Diese haben nur bei der genauen Ausführung der Neubauer'schen Bestimmung, nämlich für das Ausfällen aus einer $2^1/_2$ % Ammoniak enthaltenden Lösung eine Berechtigung, sobald aber, wie solches in den meisten Laboratorien üblich ist, vor dem Ausfällen mit Magnesiamixtur genau oder annähernd neutralisirt wird, werden ohne Weiteres die richtigen Zahlen erhalten, und die Einführung der Neubauer'schen Korrektion würde in diesem Falle zu hohe Resultate ergeben (s. Landw. Versuchsst. 45, 365).

β) Citratmethode.

Die Citratmethode ist eine sogenannte Kompensationsmethode, bei welcher jedoch die Bestimmungen nicht nur unter sich, sondern auch mit der Molybdänmethode äusserst scharf übereinstimmen.

Die Phosphorsäure wird direkt durch Magnesiamixtur gefällt, indem durch vorherigen Zusatz von citronensaurem Ammoniak das Mit-

[1]) H. Neubauer, Inauguraldissertation, Rostock 1893.

fallen von Kalk, Eisen und Thonerde etc. verhindert wird; ein Theil der Basen fällt jedoch immer mit, dagegen entzieht sich ein entsprechender Theil der Phosphorsäure der Fällung, so dass ein vollständiger Ausgleich stattfindet und durchaus zuverlässige Resultate gewonnen werden.

Von den wässrigen Lösungen der Superphosphate versetzt man 50 ccm = 1 g Substanz mit 50 ccm vorschriftsmässig bereiteter Citratlösung[1]), von den salz-salpetersauren oder schwefelsauren Lösungen des Knochenmehls, Fischguanos, Thomasmehles etc. 50 ccm = $^1/_2$ g Substanz mit 100 ccm derselben Citratlösung[2]) und darauf in allen Fällen sofort mit 25 ccm Magnesiamixtur; um die Fällung zu beschleunigen, schüttelt man $^1/_2$ Stunde in einem Schüttelapparat oder rührt $^1/_2$ Stunde mittels eines Rührwerkes und filtrirt. Nach den Angaben von Halenke genügt auch ein zweimaliges Herumfahren an der inneren Wand des Becherglases mit einem mit Gummi überzogenen Glasstabe, um die Phosphorsäure nach 10 Minuten langem Stehen vollständig auszufällen. Die Filtration wird am schnellsten durch den Goochtiegel von Platin mit durchlöchertem Boden, welcher mit einer feinen Asbestschicht[3]) bedeckt

[1]) Durch den Zusatz von Citratlösung darf sich die Flüssigkeit nicht dauernd trüben; der sich meistens bildende Niederschlag muss beim Umschütteln wieder verschwinden. Sollte dies nicht der Fall sein, so giebt man noch etwas Citratlösung zu, bis der Niederschlag sich löst. Bei Knochenkohlensuperphosphaten erscheinen die Lösungen zuweilen nach dem Zusatz von Citratlösung opalisirend, wodurch jedoch die Resultate nicht beeinträchtigt werden.

Werden die sauren Lösungen der Thomasmehle, Knochenmehle etc. mit Citratlösung versetzt, so findet eine Erwärmung statt, weshalb man erst abkühlen soll, ehe man mit Magnesiamixtur fällt; nach vielen Beobachtungen ist jedoch die Abkühlung ganz unnöthig.

[2]) Setzt man die Magnesiamixtur erst lange Zeit nach dem Zugeben der Citratlösung hinzu, so scheidet sich öfter phosphorsaurer Kalk krystallinisch aus.

[3]) Der Asbest zu den Filtern wird folgendermaassen bereitet:

Bester, langfaseriger Asbest (von Bender u. Martiny-Turin) wird auf einer Glasplatte mit einem Messer fein zerschabt, ca. 10 g der zerschabten Masse werden mit koncentrirter Salzsäure 2 Stunden ausgekocht, die Salzsäure durch ein Drahtnetz abgegossen und durch mehrmaliges Abschlämmen mit destillirtem Wasser in einem grossen Becherglase die letzten Reste der Salzsäure, sowie die ganz feinen Asbestfäserchen entfernt. Der zurückbleibende Asbest wird dann mit Wasser angeschlämmt in eine Literflasche gebracht und ist nun zum Gebrauch fertig. Zu einem Filter verwendet man ca. 20 ccm der gut durchgeschüttelten Masse, welche in dem Tiegel mittels einer Saugpumpe mehrere Male mit destillirtem Wasser ausgewaschen und mit einem Glaspistill festgestampft wird, sodass der Asbest auf dem Boden des Tiegels gleichmässig vertheilt ist und namentlich an den Rändern des Tiegels gut anliegt; der Tiegel mit Filter wird dann 10 Minuten im Rössler'schen Ofen geglüht, nach dem Erkalten gewogen und kann nun zum Filtriren eines Niederschlages benutzt werden.

ist, unter Benutzung der Wasserstrahlpumpe ausgeführt und kann sofort nach dem Ausschütteln resp. Ausrühren, oder auch nach längerem Stehen vorgenommen werden.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird mittels 5%-igem Ammoniak in den Tiegel gespült und der Niederschlag durch 5—6maliges Füllen des Tiegels mit 5%-igem Ammoniak ausgewaschen. Der Tiegel wird durch Aufsetzen auf Filtrirpapier von aussen trocken gemacht, auf einer erhitzten Eisen- oder Porzellanplatte weiter getrocknet, bis der Niederschlag rissig wird, dann 3—5 Minuten im Rössler'schen Ofen geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Der Tiegel kann dann sofort zur Aufnahme eines anderen Niederschlages benutzt werden, so dass man hintereinander 30—40 Bestimmungen ausführen kann, ohne das Asbestfilter zu erneuern.

Koncentration der Lösungen. 1. Citratlösung: 1100 g reinste Citronensäure werden in Wasser gelöst, mit 4000 ccm 24%-igem Ammoniak versetzt und auf 10000 ccm aufgefüllt.

2. Magnesiamixtur: 550 g Chlormagnesium, 1050 g Chlorammonium werden in 6500 ccm Wasser und 3500 ccm 24%-igem Ammoniak gelöst.

E. A. Grete[1]) in Zürich empfiehlt die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration mittels Molybdänlösung und Leim und

P. Neumann[2]) die von Hanamann mitgetheilte Bestimmungsmethode als Phosphormolybdänsäureanhydrid.

R. Striegler[3]) bestimmt die Phosphorsäure auf refraktometrischem Wege, und nach A. Hebebrandt[4]) gelingt die volumetrische Phosphorsäurebestimmung durch Titration des vom NH_3 befreiten Magnesiumammoniumphosphates mit Normalsäure und Karminsäure als Indikator.

Alle diese Methoden sind nur wenig oder gar nicht eingeführt, da sie nicht bequemer als die so einfache und zuverlässige Citratmethode sind.

d) Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure" in Superphosphaten etc.

Ueber die Bestimmung der sogenannten zurückgegangenen Phosphorsäure in Superphosphaten, der assimilirbaren oder citratlöslichen Phosphorsäure in Präcipitaten, halbaufgeschlossenen Knochenmehlen etc. liegen eine grosse Anzahl werthvoller Arbeiten vor, ohne dass es bis heute gelungen wäre, eine durchaus zuverlässige Methode zur Bestimmung dieser Form der Phosphorsäure aufzufinden.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 21, 2762.
[2]) Ztschr. für anal. Chem. 1898, 37, 303.
[3]) Bull. Soc. Scinte diu Buc. 1898, 7, 172.
[4]) Ztschr. für anal. Chem. 1898, 37, 217.

Die Bestimmung dieser Phosphorsäure gründet sich auf ihre Löslichkeit in einer sauren oder neutralen Lösung von citronensaurem Ammoniak, in welcher Lösung auch die wasserlösliche Phosphorsäure löslich ist und daher mit bestimmt wird. Das Verhältniss zwischen Substanzmenge und Citratlösung, die Dauer der Digestion, sowie die dabei angewendete Temperatur, die Beschaffenheit der Citratlösung, je nach der Art und Weise ihrer Herstellung, das Vorhandensein verschiedener Substanzen (z. B. Gyps), der Grad der Zerkleinerung u. s. w. vermögen die Resultate wesentlich zu beeinflussen; einigermaassen übereinstimmende Zahlen können nur erhalten werden, wenn ganz genau nach einem und demselben Verfahren gearbeitet wird.

Von den verschiedenen vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure können hier nur folgende beschrieben werden.

a) Die Petermann'sche Methode.

Die deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen haben auf der Hallenser Konferenz am 18. December 1881 zur Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure" die Petermann'sche Methode acceptirt: es ist damals gesagt worden: Obgleich die seither zur Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure" vorgeschlagenen und angewendeten Methoden ihren Zweck nicht entfernt erfüllen, verabredet man sich aus praktischen Gründen doch, im Falle die Forderung gestellt wird, die „citratlösliche Phosphorsäure" zu bestimmen, die folgende Methode anzuwenden, behält sich aber vor, in jedem einzelnen Falle auf die Mängel derselben hinzuweisen.

5 g unausgewaschenes Superphosphat werden unter Zerdrücken in einer Reibschale mit 100 ccm Petermann'scher Citratlösung[1]) in einen $^1/_4$ Literkolben gespült, 1 Stunde bei 40° C. digerirt, dann bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

Da keine neueren Vereinbarungen vorliegen, so sind die Bestimmungen der „citratlöslichen Phosphorsäure" in Superphosphaten etc. auch jetzt noch nach dieser Methode auszuführen; geschieht dies nicht, so werden von den einzelnen Analytikern ganz verschiedene Resultate gefunden, was zu grossen Misshelligkeiten führt.

Petermann[2]) hat später folgendes Verfahren angegeben:

---

[1]) Petermann'sche Citratlösung: Einer Lösung von citronensaurem Ammoniak vom spec. Gew. 1,09 werden pro Liter 50 ccm einer 10 %-igen Ammoniaklösung zugesetzt. — Zur Herstellung einer Lösung von citronensaurem Ammoniak vom spec. Gew. 1,09 löst man ca. 400 g Citronensäure in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, füllt zu 2 Liter auf und korrigirt dann die Lösung nach dem spec. Gew.

[2]) Veröffentlichungen der Station agronomique de l'Etat de Gembloux.

Man nimmt von Superphosphaten, die über 20 % Phosphorsäure enthalten, und von Präcipitaten 1 g, von solchen, die 10—20 % Phosphorsäure enthalten, 2 g und von solchen, in denen weniger als 10 % Phosphorsäure enthalten sind, und von den zusammengesetzten Düngemitteln 4 g, zerreibt die Substanz in einer Porzellanreibschale erst trocken, dann mit 20—25 ccm Wasser, dekantirt auf ein Filter und fängt das Filtrat in einem 250 ccm fassenden Kölbchen auf. Man wiederholt diese Operation 3 Mal, bringt dann alles auf das Filter und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat ungefähr 200 ccm beträgt. Sollte das Filtrat trübe sein, so fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu. Das Filter mit Rückstand bringt man ebenfalls in ein 250 ccm fassendes Kölbchen, fügt 100 ccm citronensaures Ammoniak[1]) hinzu, lässt 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und schüttelt zuweilen um. Hierauf digerirt man 1 Stunde im Wasserbade bei 40° C., füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, filtrirt, nimmt 50 ccm vom Filtrat und 50 ccm der zuerst erhaltenen wässerigen Lösung und bestimmt in diesem Gemische die Summe der wasserlöslichen und citratlöslichen Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode.

Diese Methode ist höchst umständlich und langwierig und liefert keine genaueren Resultate als die zuerst beschriebene.

β) Die Wagner'sche Methode.

Prof. Wagner hat bereits mehrfach[2]) vorgeschlagen, die „citratlösliche" oder vielmehr die „wirksame" Phosphorsäure in Superphosphaten etc. in anderer Weise zu bestimmen; er führte zunächst mit ausgewaschenem Phosphoritsuperphosphat, sowie ausgewaschenem Doppelsuperphosphat, ferner mit reinem Knochenaschesuperphosphat, sowie Bicalciumphosphat, Tricalciumphosphat und Phosphoritmehl genaue Versuche mit verschiedenen Kulturpflanzen und verschiedenen Bodenarten während einer Reihe von Jahren aus und stellte so genau den Düngewerth der genannten Phosphate im Vergleich zur wasserlöslichen Phosphorsäure fest. Darauf versuchte er eine analytische Methode zur Untersuchung der Phosphoritsuperphosphate zu finden, deren Resultate sich möglichst genau decken sollten mit den Ergebnissen der Düngungsversuche, was demselben auch gelang. Diese von ihm empfohlene Methode ist folgende:

5 g Phosphoritsuperphosphat werden mit verdünnter saurer Citratlösung unter Abschlämmen fein gerieben und in eine $^1/_2$-Literflasche

[1]) 500 g Citronensäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und nach dem Erkalten die Lösung auf ein spec. Gew. von 1,09 gebracht; zum Schlusse fügt man pro 1 Liter Lösung 50 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,92 hinzu.

[2]) Chem. Ztg. 1886, 19, 37 und 1887, 905.

gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, ca. 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei 13—18° C. stehen gelassen und filtrirt. Im Filtrate wird die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode oder durch direkte Fällung mit Magnesiamixtur bestimmt. Das letztere Verfahren ist folgendes: 100 ccm des Filtrates werden mit 50 ccm eines aus gleichen Volumentheilen alkalischer Citratlösung und Magnesiamixtur bestehenden Gemenges versetzt. Um die Ausscheidung des Niederschlages zu befördern, wird mit einem Glasstabe, dessen unteres Ende mit einem Gummischlauch überzogen ist, einige Minuten gerührt, wobei man die Wandungen des Becherglases mit dem Gummi reibt. Die Mischung bleibt einige Stunden oder auch über Nacht stehen. Der Niederschlag wird dann in bekannter Weise weiter behandelt. Ist eine schnelle Erledigung der Analyse erwünscht, so lässt sich unter Anwendung eines Rühr- oder Schüttelapparates schon in einer Stunde die Abscheidung des Niederschlages bewirken. Die Darstellung der erforderlichen Lösungen geschieht wie folgt:

1. Koncentrirte saure Citratlösung. 150 g Citronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Der neutralisirten Lösung werden 10 g Citronensäure zugefügt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

2. Verdünnte saure Citratlösung. 1 Volumen koncentrirte saure Citratlösung wird mit 4 Volumen Wasser vermischt.

3. Alkalische Citratlösung. 200 g Citronensäure werden in so viel Ammoniakflüssigkeit von 20 % gelöst, dass das Volumen der Flüssigkeit 1 Liter beträgt.

4. Magnesiamixtur. 110 g krystallisirtes, reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit von 8% Ammoniak und 1300 ccm Wasser übergossen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtrirt.

Auch zur Werthbemessung der in dem Handel vorkommenden Kalkpräcipitate kann diese Methode verwendet werden; die vom Verf. angeführten Belegzahlen zeigen, dass nach seiner Methode genaue Zahlen erhalten werden und dass durch dieselbe sowohl der landwirthschaftliche Werth der Phosphoritsuperphosphate und der aus Phosphoriten dargestellten Doppelsuperphosphate, als auch der Präcipitate hinreichend genau festgestellt werden kann.

Ich habe in verschiedenen halbaufgeschlossenen oder präparirten Knochenmehlen[1]) und Präcipitaten die „citratlösliche“ Phosphorsäure oder „wirksame“ Phosphorsäure nach der Wagner'schen Vorschrift bestimmt und gefunden, dass die bei der ersteren gefundenen Zahlen

[1]) Chem. Ztg. 1898, **22**, 21.

sich fast genau mit denen decken, die man nach der alten Hallenser Vorschrift vom Jahre 1881 erhält, wenn man 2,5 g Substanz 1 Stunde bei 40° C. digerirt. Bei den Präcipitaten erhält man nach der Wagner'schen Methode durchweg höhere Zahlen als nach den verschiedenen Petermann'schen Verfahren, doch wird die erstere vorzuziehen sein, da dieselbe wissenschaftlich begründet ist. Es dürfte sich daher empfehlen, die „citratlösliche" oder „wirksame" Phosphorsäure in allen künstlichen Düngemitteln — mit Ausnahme der Thomasmehle — nach der Wagner'schen Methode zu bestimmen, besonders da sich dieselbe auch noch vereinfachen lässt.

Ich habe gefunden, dass man die verdünnte saure Citratlösung gar nicht 18 Stunden — was einzig störend bei dieser Methode ist — auf die betreffenden Düngemittel einwirken zu lassen braucht, sondern dass es genügt, wenn man dieselben 30 Minuten in einem Rotirapparat mit verdünnter Citratlösung behandelt; in Folge dessen lassen sich die Bestimmungen der „citratlöslichen" Phosphorsäure in viel kürzerer Zeit ausführen und die Resultate verschiedener Analytiker werden sicherlich auch besser übereinstimmen.

Die Bestimmung der „citratlöslichen" Phosphorsäure in Superphosphaten, Knochenmehlen, Präcipitaten etc. würde demnach folgendermaassen lauten:

5 g Substanz zerreibt man mit verdünnter saurer Citratlösung (siehe oben) unter Abschlämmen fein, spült in eine Stohmann'sche Halbliterflasche und füllt mit verdünnter saurer Citratlösung, welche Zimmertemperatur (ca. 17,5° C.) haben muss, bis zur Marke auf; hierauf verschliesst man die Flasche mit einem Kautschukstopfen und bringt dieselbe 30 Minuten in einen Rotirapparat, der sich 30—40 Mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann filtrirt[1]) und in 100 ccm des Filtrates — bei Präcipitaten in 50 ccm — die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt.

e) Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure" im Thomasmehl.

α) Molybdänmethode.

Durch Düngungsversuche mit Thomasmehlen verschiedenen Ursprungs, welche von verschiedenen Versuchsstationen, namentlich von Prof. Wagner in Darmstadt, ausgeführt wurden, war nachgewiesen, dass die alte Grundlage, auf welcher der Handel mit Thomasmehl statt-

[1]) Da die Filtrate häufig trübe durch die Filter laufen, besonders bei den Präcipitaten, so empfiehlt es sich, zu den Filtern Filtrirpapier von bester Beschaffenheit zu verwenden, wie solches bei der Analyse der Thomasmehle (S. 405) angewandt wird.

fand, eine unvollkommene war und dass es daher empfehlenswerth erschien, das Thomasmehl nicht mehr ausschliesslich nach seinem Gehalte an Gesammtphosphorsäure und Feinmehl zu bewerthen, sondern auch den Löslichkeitsgrad zu berücksichtigen. Auf Grund seiner Versuche arbeitete daher Professor Wagner[1]) eine analytische Methode (Behandlung der Thomasmehle mit saurer Ammoncitratlösung) aus, welche geeignet war, die relative Löslichkeit der Thomasmehle und damit ihren relativen Wirkungswerth zu ermitteln. Die Methode Wagner's wurde durch den Verband der landwirthschaftlichen Versuchsstationen im deutschen Reiche eingehend geprüft und darauf beschlossen, vom 1. Juli 1895 ab das Thomasmehl auf Grund seines Gehaltes an „citratlöslicher Phosphorsäure" im Handel zu bewerthen und von einer Ermittelung des Gesammtgehaltes an Phosphorsäure sowie des Feinmehlgehaltes abzusehen.

Die von Wagner vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phoshorsäure ist folgende:

5 g Thomasphosphatmehl (ungerieben und ungesiebt, also im Zustande der Untersuchungsprobe, bezw. der Handelswaare) bringt man in eine Halbliterflasche und füllt mit verdünnter Ammoncitratlösung, deren Temperatur 17,5° C. beträgt, bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten lang in einen Rotirapparat gebracht, der sich 30—40 Mal pro Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann sofort filtrirt.

50 ccm des Filtrates werden in ein Becherglas gebracht und mit 100 ccm Molybdänlösung versetzt, das Becherglas wird in ein auf 80 bis 95° C. erwärmtes Wasserbad gestellt, nach 10—15 Minuten herausgenommen und bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Alsdann wird filtrirt, der gelbe Niederschlag mit 1procentiger Salpetersäure ausgewaschen und in ca. 100 ccm ungewärmtem 2procentigen Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamixtur versetzt, das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt und ca. 2 Stunden zur Seite gestellt.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird dann, falls nicht der Goochtiegel in Anwendung kommt, auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt, mit 2procentigem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, im Bunsenbrenner bis zur vollständigen Veraschung der Filterkohle (30 — 40 Minuten) und schliesslich noch 2 Minuten im Rössler'schen Ofen geglüht, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen.

[1]) Chem. Ztg. 1895, No. 63.

Bemerkungen zu der vorstehenden Methode.

1. Es ist selbstverständlich, dass die Citratlösung auf das genaueste den vorgeschriebenen Gehalt an reiner Citronensäure[1]) und Ammoniakstickstoff enthalten muss. Abweichungen im Ammoniak- oder Citronensäuregehalt verändern den Ausfall der Bestimmung in erheblicher Weise.

2. Die anzuwendende Citratlösung soll möglichst genau von mittlerer Zimmertemperatur (17 ½° C. = 14° R.) sein und es ist darauf zu achten, dass der Rotirapparat in einem Zimmer steht, dessen Temperatur derart ist, dass die Citratlösung während des ½stündigen Ganges des Apparates sich nicht erheblich verändert.

3. Es hat sich als durchaus unstatthaft erwiesen, anstatt des vorgeschriebenen Rotirapparates einen Schüttelapparat zu verwenden. Die Schüttelapparate sind nicht überall von gleicher Konstruktion und sie arbeiten nicht überall mit gleicher Stärke, so dass die Ergebnisse der Citratanalyse untereinander differiren.

4. Der Rotirapparat hat in der Minute nicht mehr als 40 und nicht weniger als 30 Umdrehungen zu machen und die Dauer der Operation ist auf genau eine halbe Stunde zu bemessen. Nach Verlauf derselben ist sofort abzufiltriren, da längeres Stehenbleiben einen Fehler der Analyse nach oben oder unten bewirken kann.

5. Die Filtration muss möglichst beschleunigt werden und man verwendet zweckmässig ein so grosses Faltenfilter, dass sogleich die ganze Flüssigkeitsmenge nach dem Absetzen des ungelöst gebliebenen Rückstandes auf das Filter gebracht werden kann. Kleine und schlecht funktionirende Filter können in Folge zu sehr verzögerter Filtration zu einer Fehlerquelle werden. Filtrirt die Flüssigkeit anfangs trübe, so ist sie auf das Filter zurückzugiessen, bis ein vollkommen klares Filtrat entsteht. Ein häufiges Zurückgiessen und eine hierdurch bedingte längere Dauer des Filtrirens ist unzulässig. Man muss ein Filtrirpapier von bester Beschaffenheit verwenden, sowie solches von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt oder von Gerhardt in Bonn für diesen Zweck geliefert wird.

6. Die Ausfällung der Phosphorsäure muss mittelst Molybdänlösung geschehen, da eine direkte Fällung mittelst Magnesiamixtur zu hohe Resultate liefert, sobald der Kieselsäuregehalt der Lösung eine gewisse Grenze überschreitet.

7. Zum Ausfällen der Phosphorsäure darf nicht eine beliebige Molybdänlösung verwendet werden, sondern nur die nach unten angegebener Vorschrift bereitete ammoniumnitrathaltige Lösung.

---

[1]) Die Citronensäure ist auf Reinheit zu prüfen und darf nicht verwittert sein.

8. Taucht das Becherglas, welches die Mischung aus Phosphat- und Molybdänlösung enthält, tief in das Wasserbad ein, so genügt schon eine Digestionsdauer von 5 Minuten, um alle Phosphorsäure vollständig zu fällen. Eine Digestionsdauer von 10—15 Minuten ist die empfehlenswertheste. Wird dieselbe auf mehr als 50 Minuten ausgedehnt, so wird in Folge einer zu grossen Verunreinigung des Niederschlages mit Kieselsäure ein fehlerhaftes Resultat erhalten.

9. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass der gelbe Niederschlag sich in dem ungewärmten 2proc. Ammoniak sofort und vollkommen klar auflöst. Wird die Lösung erst nach längerem Stehen klar, so ist die Arbeit zu verwerfen und die Molybdänfällung in einer neuen Probe zu wiederholen. Da die Methode eine konventionelle ist, kann sie nur übereinstimmende Resultate geben, wenn jede, auch die kleinste Einzelheit, bei der Ausführung eingehalten wird.

Darstellung der Lösungen.

1. Koncentrirte Ammoniumcitratlösung. Die koncentrirte Ammoniumcitratlösung soll pro Liter genau enthalten: 150 g krystallisirte reine Citronensäure und 23 g Ammoniakstickstoff (27,93 g NH_3). Die Citronensäure ist genau abzuwägen und der Ammoniakgehalt durch Analyse genau zu ermitteln.

Ein Quantum von 10 l Citratlösung dieser Zusammensetzung wird z. B. folgenderweise hergestellt: 1500 g Citronensäure werden in ca. 2 l Wasser und 3500 ccm 8proc. Ammoniak gelöst. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser genau auf 8 Liter verdünnt, 25 ccm dieser Lösung werden mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und 25 ccm dieser verdünnten Lösung mit ca. 3 g gebrannter Magnesia und 200 ccm Wasser versetzt und unter Vorlage von 40 ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure abdestillirt. Der gefundene Ammoniakstickstoff entspricht z. B. 20 ccm $^1/_4$ N.-Natronlauge: mithin enthalten die 8 l koncentrirte Citratlösung $\frac{20{,}0 \times 0{,}0035}{2{,}5} \times 8000 =$ 224,0 g Ammoniakstickstoff. Um also aus den 8 l Citratlösung, welche enthalten: 1500 g Citronensäure und 224,0 g Ammoniakstickstoff, 10 l Citratlösung herzustellen, welche enthalten sollen: 1500 g Citronensäure und 230 g Ammoniakstickstoff, müssen den 8 Litern noch 2 l Wasser, enthaltend $230 - 224 = 6$ g Ammoniakstickstoff oder 7,3 g Ammoniak (NH_3) oder 91 g 8proc. Ammoniak, zugesetzt werden.

2. Verdünnte Ammoniumcitratlösung. 2 Vol.-Th. koncentrirte Ammoniumcitratlösung werden mit 3 Vol.-Th. destillirtem Wasser verdünnt.

3. Molybdänlösung. Die Molybdänlösung kann nach einer der folgenden Vorschriften bereitet werden:

Vorschrift a) 125 g reine Molybdänsäure werden in einen Literkolben gebracht, mit ca. 100 ccm Wasser aufgeschlemmt und unter Zufügen von ca. 300 ccm 8proc. Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure vom spec. Gew. 1,19 gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° C. stehen gelassen und filtrirt.

Vorschrift b) 150 g chemisch reines molybdänsaures Ammonium werden in eine Literflasche gebracht und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und in 1 l Salpetersäure vom spec. Gew. 1,19 gegossen. Die Mischung wird 24 Stunden bei ca. 35° C. stehen gelassen und filtrirt.

4. Magnesiamixtur. 110 g krystallisirtes reines Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden mit 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 % NH_3) und 1300 ccm Wasser übergossen. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtrirt.

Es sollen nur Thomasphosphatmehle, nicht aber Knochenmehle oder andere phosphorsäurehaltige Düngemittel nach der obigen von Wagner lediglich für die Untersuchung von Thomasphosphatmehlen ausgearbeiteten, vom Verbande der landwirthschaftlichen Versuchsstationen i. d. R. angenommenen Methode untersucht werden[1]).

Müller[2]) hat eine einfachere Modifikation der Molybdänmethode vorgeschlagen, welche darin besteht, dass der gelbe Molybdänniederschlag einmal mit 1proc. Salpetersäure durch Dekantiren ausgewaschen, möglichst wenig davon auf das Filter gebracht, mit 2proc. Ammoniak gelöst und siebenmal nachgewaschen wird. Alsdann werden 50 ccm der gewöhnlichen Citratlösung (S. 399) zugefügt, mit 25 ccm Magnesiamixtur versetzt, 10 Minuten im Rührapparat mit Glasstab gerührt oder im Schüttelapparat geschüttelt, durch den Goochtiegel filtrirt und wie gewöhnlich getrocknet und geglüht.

Die Molybdänmethode kann auch durch das von Naumann[3]) empfohlene Verfahren ersetzt werden, dessen Ausführung sich folgendermaassen gestaltet:

100 ccm des Filtrates der Citratlösung werden im Erlenmeyerkolben mit 30 ccm koncentrirter Salpetersäure auf offener Flamme bis auf ca. 20 ccm Flüssigkeit eingedampft, mit 25 ccm koncentrirter, arsenfreier Schwefelsäure zur Abscheidung der Kieselsäure ca. 10 Minuten gekocht

[1]) Landw. Versuchsst. 1898, 50, 191.
[2]) Landw. Versuchsst. 1896, 47.
[3]) Landw. Versuchsst. 1896, 47, S. 154.

und in eine 250 ccm fassende Flasche gespült, filtrirt und davon 100 ccm = 0,4 g nach der üblichen Citratmethode ausgefällt. Der Niederschlag wird sehr schön krystallinisch, so dass er sich gut durch den Goochtiegel filtriren lässt.

Mach und Passon[1]) verfahren in ähnlicher Weise:

100 ccm des Filtrates der Thomasmehllösung werden in einen Kjeldahlkolben pipettirt, mit 30 ccm eines Säuregemisches von 20 Raumtheilen koncentrirter Salpetersäure und 10 Raumtheilen koncentrirter Schwefelsäure (arsenfrei), ferner mit einem Tropfen Quecksilber versetzt und auf dem Drahtnetz über einem Pilzbrenner bis auf 10 ccm eingekocht. Um das Anbacken von Gips zu verhindern, muss man das Kölbchen zuletzt öfter umschütteln. Nachdem man die Flamme gelöscht hat, setzt man 20 ccm einer 10proc. Kochsalzlösung hinzu, spült in einen 200 ccm fassenden Kolben, füllt bis zur Marke auf, filtrirt durch ein Faltenfilter und versetzt 100 ccm des Filtrates = 0,5 g Substanz mit 100 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 399) und nach dem Erkalten mit 25 ccm Magnesiamixtur, schüttelt oder rührt um und filtrirt wie sonst durch den Goochtiegel.

Alle diese Methoden sind jetzt verdrängt worden durch die viel schneller ausführbare und ebenso einfache wie zuverlässige

β) Citratmethode.

Die Angaben Wagner's, dass die Ausfällung der Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung geschehen müsse, da eine direkte Fällung mit Magnesiamixtur zu hohe Zahlen liefere, sobald der Kieselsäuregehalt der Lösung eine gewisse Grenze überschreite, konnte ich[2]) ebensowenig wie Reitmair[3]) bestätigen. Ich fand, dass man die „citratlösliche Phosphorsäure" im Thomasmehl nach der gewöhnlichen Citratmethode (S. 397) richtig bestimmen kann, und zwar ohne jede Modifikation, nur muss man die Fällung in der frisch bereiteten Lösung vornehmen, nach dem Fällen mit Citratlösung und Magnesiamixtur sofort ausschütteln und nach dem Ausschütteln möglichst bald filtriren. Ich habe daher folgendes einfache Verfahren vorgeschlagen, welches auch von dem Verbande der landwirthschaftlichen Versuchsstationen im deutschen Reiche geprüft und angenommen worden ist:

50 ccm der nach Wagner's Vorschrift frisch bereiteten citronensauren Lösung[4]) der Thomasmehle werden mit 50 ccm gewöhnlicher

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. 1896, H. 5.

[2]) Chem.-Ztg. 1897, No. 19, No. 78 und No. 95.

[3]) Ztschr. f. angew. Chem. 1896, No. 7, 21.

[4]) Die Lösung verändert sich, obgleich dieselbe klar bleibt, bei längerem Stehen, so dass nach Zusatz von Citratlösung und Magnesiamixtur Kieselsäure

Citratlösung (S. 399) und 25 ccm Magnesiamixtur (nach Märcker S. 399) versetzt, hierauf sofort 30 Minuten im Schüttelapparate geschüttelt und möglichst bald durch den Goochtiegel filtrirt. Nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak (5proc.) wird der Niederschlag getrocknet und wie gewöhnlich geglüht etc.

Wagner[1]) hat dann eine Fällung mit citrathaltiger Magnesiamixtur[2]) vorgeschlagen, worauf der Niederschlag sogleich oder erst nach einer Stunde abfiltrirt werden kann; beide Methoden geben richtige Resultate.

f) Bestimmung der „citronensäurelöslichen Phosphorsäure" im Thomasmehl.

Prof. Wagner hat festgestellt, dass die Zusammensetzung der jetzt im Handel vorkommenden Thomasmehle sich geändert hat, indem der Gehalt an Kalk und Kieselsäure bezw. der Gehalt an leicht zersetzbarem Kalksilikat vielfach ein grösserer geworden ist, und dass infolge dessen die Ergebnisse der oben beschriebenen Bestimmungsmethode der „citratlöslichen Phosphorsäure" sich nicht mehr decken mit dem durch Gefässdüngungsversuche festgestellten relativen Wirkungswerthe der Thomasmehle. Er hat daher vorgeschlagen, anstatt der Ammoniumcitratlösung eine 2proc. Citronensäurelösung zum Lösen der Thomasmehlphosphorsäure zu benutzen und die „citronensäurelösliche Phosphorsäure" im Thomasmehl nach folgender Methode[3]) zu bestimmen, weil die nach dieser erhaltenen Resultate eine bessere Uebereinstimmung zwischen Löslichkeit und Wirkungswerth aufweisen als die bei Verwendung der alten Lösung erhaltenen.

5 g Thomasmehl bringt man in eine Halbliterflasche, in welche man zuvor 5 ccm Alkohol gegossen hat, und füllt mit verdünnter 2proc. Citronensäurelösung, deren Temperatur 17,5° C. beträgt, bis zur Marke auf. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und

---

abgeschieden wird und die Resultate dann zu hoch ausfallen; auch bei längerem Stehen nach dem sofortigen Fällen und Ausschütteln scheidet sich bei kieselsäurereicheren Thomasmehlen Kieselsäure gallertartig ab, die Lösungen lassen sich in Folge dessen schlecht filtriren und man erhält ebenfalls zu hohe Resultate.

[1]) Chem. Ztg. 1897, No. 87.

[2]) 200 g Citronensäure werden in 20proc. Ammoniak gelöst und die Lösung wird zu 1 Liter mit 20proc. Ammoniak verdünnt. Diese Lösung wird mit 1 Liter Magnesiamixtur von bekannter Zusammensetzung gemischt. 50 ccm Phosphatlösung werden mit 50 ccm dieser citrathaltigen Magnesiamixtur versetzt und wie gewöhnlich weiter behandelt.

[3]) Bewerthung der Thomasmehle nach ihrem Gehalt an löslicher Phosphorsäure. 1899.

ohne Verzug 30 Minuten lang in einen Rotirapparat gebracht, der sich 30 bis 40 Mal in der Minute um seine Achse dreht. Die Mischung wird dann sofort filtrirt.

50 ccm des Filtrates werden in ein Becherglas gebracht und mit 80—100 ccm Molybdänlösung versetzt. Die Mischung wird durch Einstellen in ein Wasserbad auf 60—70° C. erwärmt und bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Alsdann wird filtrirt und der gelbe Niederschlag genau so behandelt wie bei Bestimmung der „citratlöslichen Phosphorsäure" (S. 403), auch müssen alle übrigen die Ausführung der früheren Methode betreffenden Verhältnisse genau beibehalten werden.

In der citronensauren Phosphatlösung kann die Phosphorsäure viel schneller und bequemer durch direkte Fällung mit gewöhnlicher Citratlösung und Magnesiamixtur in der von mir beschriebenen Weise bestimmt werden. Auch die Fällung mit citrathaltiger Magnesiamixtur (S. 409), wie Wagner angegeben, liefert gute Resultate.

Koncentration der Lösungen: 1. Koncentrirte Citronensäurelösung (10proc.). Genau 1 kg chemisch reine, krystallisirte, unverwitterte Citronensäure wird in Wasser gelöst und die Lösung auf genau 10 Liter verdünnt. Dieser Lösung werden 5 g Salicylsäure beigefügt.

2. Verdünnte Citronensäurelösung (2proc.). Genau 1 Volumtheil koncentrirte Citronensäurelösung (1) wird mit 4 Volumtheilen Wasser verdünnt.

Molybdänlösung und Magnesiamixtur wie auf S. 407 angegeben.

3. Die Bestimmung des Kali[1]).

a) Ausführliche Methode.

In Lösungen von Düngemitteln, welche Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten, müssen zur Bestimmung des Kalis diese Säuren ausgefällt werden; eine Abscheidung der alkalischen Erden ist nicht erforderlich, weil das Platinchlorid mit Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorbaryum und Chlorstrontium Doppelsalze bildet, von welchen nur das Kaliumplatinchlorid in Alkohol unlöslich ist.

Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der durch 1 mm-Sieb gebrachten Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und filtrirt. 100 ccm des Filtrates bringt man in einem 500 ccm fassenden Kolben, nachdem man 5—10 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser zugesetzt hat, zum Kochen,

[1]) Vgl. Bd. I S. 456 ff.

setzt zum Ausfällen der Schwefelsäure so viel kalifreies Chlorbaryum zu, als noch auf Zusatz desselben ein Niederschlag entsteht, kocht noch einige Zeit weiter, kühlt dann ab, füllt bis zur Marke auf und filtrirt. 250 ccm dieses Filtrates bringt man wiederum in einen 500 ccm fassenden Kolben, erhitzt, — versetzt bei viel vorhandener Phosphorsäure mit Eisenchlorid — macht ammoniakalisch, fügt kohlensaure Ammonlösung im Ueberschuss zu, lässt erkalten und filtrirt nach dem Auffüllen durch ein trocknes Faltenfilter[1]). Von dem Filtrate dampft man 250 ccm, entsprechend 0,5 g Substanz, in einer Platinschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand bei aufgelegtem Drahtnetz zuerst gelinde, — um ein Verspritzen zu vermeiden —, sodann stärker über einem Pilzbrenner, zuletzt bis zur schwachen Rothgluth, um die Ammonsalze vollständig zu verjagen. Den Rückstand in der Schale nimmt man, nachdem sein Gewicht festgestellt, mit wenig heissem Wasser auf, filtrirt durch ein kleines Filter in eine Porzellanschale, wäscht Filter und Platinschale mit heissem Wasser vollständig aus, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen reiner Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Hierauf setzt man 2—3 ccm Wasser und auf je 1 g Salzrückstand in der Platinschale $3^1/_2$ ccm Platinchloridlösung (1 : 20) zu, dampft auf dem Wasserbade in ammoniakfreier Atmosphäre bis zur Syrupskonsistenz ein, verreibt nach dem Erkalten den Rückstand mit wenig 80%-igem Alkohol, setzt weitere 50—60 ccm Alkohol von gleicher Stärke zu und rührt um. Nach 2—3 stündigem Stehen filtrirt man durch ein gewogenes Filter[2]), wäscht mit 80%-igem Alkohol aus und trocknet 2—3 Stunden bei 110—120° C.

Wenn man das erhaltene Gewicht des Kaliumplatinchloridniederschlages mit 0,1927 multiplicirt, so erhält man die Menge des vorhandenen Kalis (K_2O) in Grammen und kann daraus die Procentzahl berechnen.

b) Abgekürzte Methode.

In den Stassfurter Kalisalzen, Kainit, Chlorkaliumsalz u. s. w., kann das Kali auch nach der abgekürzten Methode (Fresenius Bd. 2, S. 202) bestimmt werden, jedoch werden nach dieser Modifikation nur dann brauchbare Zahlen erhalten, wenn man den auf dem Filter gesammelten Niederschlag mit heissem Wasser löst und das getrocknete Filter zurückwägt, da der Niederschlag von K_2PtCl_6 gewisse Mengen von Verun-

[1]) Die Fällung mit Chlorbaryum und dann mit kohlensaurem Ammoniak kann man auch in einem Kolben vornehmen, man spart dadurch ein nochmaliges Filtriren.

[2]) Mehr als Papierfilter empfehlen sich Asbestfiltrir-Röhrchen oder durchlöcherte Porzellantiegel — Goochtiegel —, die mit Asbestfilter versehen sind.

reinigungen enthält, welche das Ergebniss zu hoch ausfallen lassen. Vorzüglich eignet sich für diesen Zweck ein nach Gooch beschickter Porzellantiegel, in dem man zuerst den Niederschlag von Kaliumplatinchlorid sammelt, auswäscht, trocknet und wägt, sodann das Kaliumplatinchlorid durch heisses Wasser auflöst, auswäscht und die Verunreinigungen nach dem Trocknen im Goochtiegel zurückwägt.

250 ccm der wässrigen Lösung des Kalisalzes (S. 410) werden in einem 500 ccm fassenden Kolben nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure mit kalifreier Chlorbaryumlösung unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses[1]) gekocht, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtrirt. Vom Filtrat werden 50 ccm (= 0,5 g Substanz) in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand in ca. 10—15 ccm Wasser wieder gelöst, sodann mit 10—20 ccm Platinchlorid (1 : 20) versetzt und bis fast zur Trockne (Syrupskonsistenz) eingedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit wenig 80%-igem Alkohol aufgenommen, mit dem Pistill fein zerrieben, mit weiteren ca. 50—60 ccm 80%-igem Alkohol versetzt und 2—3 Stunden stehen gelassen; sodann wird durch den Goochtiegel filtrirt, mit 80%-igem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand bei 110—120° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Wägen wird das Kaliumplatinchlorid in heissem Wasser gelöst und das Filter zuerst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, wieder getrocknet und der Tiegel mit Filter zurückgewogen.

c) Methode von Vogel und Häffke[2]).

50 ccm der wässrigen Kalilösung (= 1 g Substanz) werden in einer Platinschale durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak annähernd neutralisirt und zur Ausscheidung der alkalischen Erden und der Magnesia mit

---

[1]) Ein erheblicher Ueberschuss an Chlorbaryum ist durchaus zu vermeiden: man giebt zu der siedenden Lösung so viel Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt (1 : 10), bis auf weiteren Zusatz davon nur noch eine schwache Trübung entsteht, kocht dann nochmals auf, lässt klar absetzen und prüft, ob durch Zufügen eines Tropfens Chlorbaryumlösung noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies der Fall, so giebt man noch wenig Chlorbaryumlösung zu, kocht auf, lässt absitzen und prüft von Neuem; in der abgesetzten klaren Flüssigkeit kann man mit ziemlicher Schärfe erkennen, wann alle Schwefelsäure ausgefällt ist. Erhält man durch Zufügen von Chlorbaryumlösung keine Trübung mehr, so setzt man einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu und beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht. Durch abwechselnden Zusatz von Schwefelsäure und Chlorbaryum wird man es bald erreichen, dass weder durch Schwefelsäure noch durch Chlorbaryum ein Niederschlag erzeugt wird; die Operation ist dann beendet.

[2]) Landw. Versuchsst. 1896, **47**, 97.

20 ccm neutralem kohlensauren Ammon — sogenannter Schaffgot'scher Lösung — versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag durch ein kleines Filter filtrirt, Schale und Niederschlag werden mit 10—15 ccm des Fällungsmittels ausgewaschen und das Filtrat anfangs in einer bedeckten Platinschale zur Trockne eingedampft. Aus dem Abdampfrückstand werden die Ammonsalze durch Glühen vertrieben, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und durch ein kleines Filter in eine gut glasirte, glatte Porzellanschale zum Eindampfen mit Wasserstoffplatinchlorid filtrirt. Das Eindampfen ist nach Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure und hinreichend $H_2 Pt Cl_6$ auf einem eben im Sieden zu erhaltenden Wasserbade so weit fortzusetzen, bis die zähe, flüssige Masse beim Erkalten erstarrt und nicht mehr nach Salzsäure riecht. Nach dem völligen Erkalten wird der Abdampfrückstand mit 20—25 ccm eines Gemisches aus 2 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theil Aether, versetzt, mit Hilfe eines kleinen Achatpistills die Krystalle fein zerrieben und nach 15 Minuten langem Stehen filtrirt. Die Filtration geschieht durch einen mit Asbestfilter beschickten Porzellantiegel nach Gooch; der Niederschlag wird mit Aether-Alkohol ausgewaschen, getrocknet und das Kaliumplatinchlorid im Wasserstoffstrom reducirt. Nachdem man im Wasserstoffstrom hat erkalten lassen, wäscht man das Filter mit heissem Wasser aus, um das Platin von dem schwefelsauren Natron und Chlorkalium zu befreien, glüht das Platin auf dem Asbestfilter und wägt nach dem Erkalten.

Diese Methode empfiehlt sich besonders zur Bestimmung des Kalis in organischen Stoffen, wie Heu, Stroh, Stallmist, Poudrette u. s. w., weil man die Veraschung umgehen und zur Bestimmung des Kalis gleich die bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erhaltene schwefelsaure Lösung verwenden kann. 50 ccm dieser Lösung werden in einem 200 ccm fassenden Kolben zunächst mit Ammoniak annähernd neutralisirt, darauf mit 25 ccm Schaffgot'scher Lösung versetzt und wie oben weiter behandelt.

4. Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde.

In den Rohphosphaten ist die Bestimmung des Eisenoxyd- und Thonerdegehaltes von grosser Wichtigkeit und bei der Superphosphatfabrikation unbedingt nothwendig, weil man durch dieselbe feststellen kann, wieviel Phosphorsäure nach dem Aufschliessen der Phosphate wieder zurückgehen, d. h. in Wasser unlöslich resp. citratlöslich werden kann. Von den vielen Methoden, welche in den letzten Jahren vorgeschlagen worden sind, hat der Verband der landwirthschaftlichen Versuchs-

stationen im deutschen Reiche das Glaser'sche Verfahren[1]) für maassgebend erklärt.

5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 ccm koncentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und in etwa 12,5 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm des Filtrates = 1 g Substanz werden in einem $^1/_4$ Literkolben mit 25 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 und nach 5 Minuten langem Stehen und mehrmaligem Umschütteln mit etwa 100 ccm Alkohol (95 proc.) versetzt. Darauf kühlt man ab, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, füllt nochmals mit Alkohol zur Marke auf, da eine starke Kontraktion stattfindet, und schüttelt von Neuem um. Nach halbstündigem Stehen wird filtrirt; 100 ccm des Filtrates dampft man in einer Platinschale ein, bis der Alkohol verjagt ist, versetzt die alkoholfreie Lösung in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser und erhitzt zum Kochen. Nun setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens. Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt als phosphorsaures Eisenoxyd plus phosphorsaure Thonerde. Die Hälfte des ermittelten Gewichtes nimmt man als aus $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ bestehend an.

Die vielfach empfohlene Crispo'sche Methode ist sehr komplicirt und zeitraubend und durchaus nicht einwandsfrei.

Da es in vielen Fällen wichtig ist, den Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde gesondert kennen zu lernen, besonders um den Einfluss beider Bestandtheile bei der Fabrikation für sich studiren zu können, so hat Dr. von Grueber[2]) folgendes Verfahren zur Prüfung empfohlen:

10 g Rohphosphat oder Superphosphat werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm koncentrirter Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure in einer Porzellanschale gelöst und zur Trockne gebracht. Nachdem mit ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen ist, wird der Schaleninhalt in einen 500 ccm fassenden Kolben gespült, zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und die Lösung durch ein Faltenfilter filtrirt. Das Filtrat dient zur Bestimmung der Phosphorsäure, des Eisens und der Thonerde.

a) Thonerde. 50 ccm (= 1 g Substanz) der salzsauren Lösung werden in einem 200 ccm fassenden Kolben mit 20 procentiger NaOH-Lösung annähernd neutralisirt und sodann 30 ccm derselben 20 procentigen NaOH-Lösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt und unter öfterem

[1]) Landw. Versuchsst. 38, 305.
[2]) Landw. Versuchsst. 49, 58.

Umschütteln etwa 10 Minuten an einem warmen Orte stehen gelassen; nach dem Erkalten wird sodann aufgefüllt, gut gemischt und durch ein Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat werden 100 ccm = 0,5 g Substanz mit Salzsäure annähernd neutralisirt, sodann mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt und zum Sieden erhitzt. Die hierbei ausgefällte phosphorsaure Thonerde wird abfiltrirt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die gefundene Menge ($Al_2O_3 . P_2O_5$) $AlPO_4$ mit 41,8 multiplicirt, giebt die Al_2O_3 in Procenten an.

b) Eisenoxyd. 100 ccm des Filtrats (= 2 g Substanz) werden in einem 250 ccm fassenden Kolben mit Zink unter Zusatz von Schwefelsäure reducirt, sodann zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

In einem grösseren Becherglase, in welchem bereits eine Mischung von 200 ccm Wasser mit 50 ccm einer 20 procentigen Schwefelsäure enthalten ist, werden darauf 50 ccm dieser reducirten Eisenlösung mit Chamäleonlösung, die $^1/_2$ oder $^1/_{10}$ normal oder empirisch auf metallisches Eisen eingestellt sein kann, austitrirt, dann sofort zu dieser eben austitrirten Flüssigkeit wiederum 50 ccm Eisenlösung hinzugegeben und titrirt, ebenso noch ein drittes und, wenn nöthig, viertes Mal; gewöhnlich stimmt schon die dritte Titration genau mit der zweiten überein und diese Zahl ist dann maassgebend; durch entsprechende Rechnung wird dann der Eisengehalt leicht gefunden.

Wird diese von Fresenius schon angegebene Theilung der Titration in mehrere Theile befolgt, so giebt die Titration des Eisens auch in salzsaurer Lösung völlig genaue Resultate.

Gute Resultate erhält man auch nach dem Verfahren von M. Hauffe[1]), welches in allen Fällen, auch zur Bestimmung geringer Eisenmengen in Phosphaten und Superphosphaten, angewendet werden kann, und dem von F. Lichtschlag[2]), welcher die Gesammtthonerde und das Gesammteisen getrennt bestimmt; nach der letzteren Methode kann die Menge der Sesquioxyde getrennt auch beim Vorhandensein schwerlöslicher Thonerdesilikate und Pyrite in kürzester Zeit festgestellt werden; auch das Stutzer'sche Verfahren[3]) wird noch vielfach angewendet.

---

[1]) Chem. Ztg. 1897, 21, No. 86.
[2]) Chem. Ztg. 1897, 21, No. 28.
[3]) Ztschr. f. angew. Chem. 1890, S. 43.

5. Die Bestimmung des Fluors.

Die Bestimmung des Fluors in Mineralien gehört zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie, namentlich bei Gegenwart von Kohlensäure, Chlor und organischer Substanz; nach von Grueber[1]) geschieht dieselbe am sichersten nach der von M. Hauffe etwas modificirten Methode von H. Offermann[2]), welche sich gründet auf die Umwandlung des vorhandenen Fluors in Fluorsilicium, Zerlegen desselben durch Wasser und Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilösung.

Um exakte Resultate zu erhalten, muss man die zu untersuchende Substanz wasserfrei machen; Rohphosphate werden bei 150—170° C. getrocknet oder schwach geglüht; bei Superphosphaten fügt man zu der abgewogenen, in einem Platinschälchen befindlichen Substanzmenge so viel Kalkmilch, bis eine deutliche alkalische Reaktion eingetreten ist, verdampft das Wasser auf dem Wasserbade, trocknet und glüht schwach. Nach dem Erkalten wird der Rückstand verrieben, mittels eines trocknen Trichters in den Zersetzungskolben gebracht und Trichter und Schale wiederholt mit feingeriebenem geglühten Quarzpulver trocken nachgespült.

Die zu verwendende Schwefelsäure muss möglichst reines Monohydrat sein; alle zur Verwendung kommenden Theile des Apparates müssen absolut trocken sein und Glasrohr muss an Glasrohr stossen. Der Apparat ist der folgende: Ein Gasometer *A* führt Luft zur Waschflasche *B*, in welcher sich eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat befindet, von hier geht die Luft durch Waschflasche *C*, welche koncentrirte Schwefelsäure enthält; die folgende Absorptionsflasche *D* enthält gekörnten Natronkalk und Absorptionsflasche *E* ist mit geschmolzenem Chlorcalcium in Stückchen gefüllt. Alle diese Apparate müssen reichlich gross genommen werden, damit dieselben für mehrere Fluorbestimmungen ausreichen, ohne frisch gefüllt zu werden. Der Kolben *F* (300—400 ccm fassend) dient zur Zersetzung des Fluorminerals; derselbe ist mit einem dreimal durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem sich ein Scheidetrichter mit langem Glasrohre und zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren befinden. Durch die längere Röhre tritt der trockene Luftstrom ein, durch die kürzere entweicht das Gemisch von Luft und Fluorsilicium. Der Kolben *G*, welcher nicht mit dem Apparate verbunden ist, enthält ebensoviel koncentrirte Schwefelsäure.

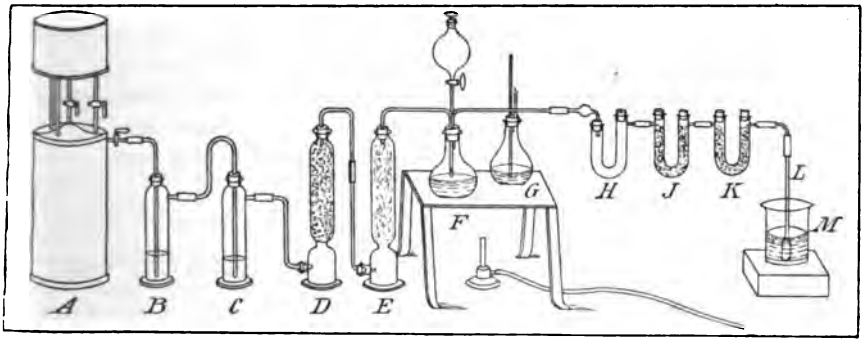
[1]) Methode zur Untersuchung der Kunstdüngemittel. 1898, II.

[2]) Ztschr. f. angew. Chem. 1890, No. 20, 615.

wie späterhin in den Kolben *F* gelassen wird, und in demselben befindet sich ein Thermometer; dieser Kolben ist lediglich zur Bestimmung und Innehaltung der geeigneten Zersetzungstemperatur aufgestellt.

Beide Kolben *F* und *G* stehen auf einer mit Drahtnetz überzogenen Eisenplatte so, dass die Erhitzung beider gleichmässig erfolgt; das U-förmige, leere, trockene Rohr *H* ist einerseits mit der Zersetzungsflasche *F* verbunden, anderseits mit dem Rohr *I*, welches mit frisch geschmolzenem, nicht alkalisch reagirenden Chlorcalcium gefüllt ist. Das Rohr *K* enthält entwässerten Kupfervitriol-Bimstein und in dem Becherglas *M* befindet sich etwas Quecksilber. Es empfiehlt sich, als Rohr *L* eine in der Mitte durchschnittene Pipette von 15—20 ccm zu benutzen und dieselbe sehr fest in ein Bunsen'sches Stativ einzuklemmen; den unteren erweiterten Rand schleift man möglichst glatt und taucht denselben 1—1½ Millimeter in das Quecksilber ein.

Fig. 76.



Nachdem man den ganzen Apparat auf seine Dichtigkeit geprüft hat, bringt man die vorbereitete Substanz mit der 15—20 fachen Gewichtsmenge ausgeglühten Quarzpulvers oder feingepulverten (mit koncentrirter Schwefelsäure und dann mit Salzsäure gereinigten, ausgewaschenen und geglühten) Sandes in den Kolben *F*, mischt durch Umschwenken und bringt den Kolben wieder an seine Stelle; dann füllt man das Gefäss *M* mit Wasser, je nach der vermutheten Fluormenge mehr oder weniger (50—200 ccm), und fügt für je 100 ccm vorgelegtes Wasser 12—16 Tropfen einer Abkochung von 1 g Seifenwurzel in 100 ccm Wasser zu. Es bildet sich dann beim Durchleiten von Luft auf der Oberfläche des Wassers eine leichte Schaumdecke und selbst grosse Luftblasen geben ihren ganzen Gehalt an Fluorsilicium an die Wassermenge in *M* sicher ab, ehe sie zerplatzen.

Man leitet dann einen Luftstrom durch den Apparat und lässt aus dem Scheidetrichter 50—60 ccm reiner koncentrirter kalter Schwefelsäure in den Kolben *F* fliessen; hierauf erhitzt man langsam auf 150—155° C., lässt, nachdem die Zersetzung beendet ist, erkalten und leitet noch 1 Stunde Luft durch den ganzen Apparat. Der Inhalt des Gefässes *M* wird nun heiss mit $^1/_1$ N.- oder $^1/_2$ N.-Kalilauge titrirt unter Anwendung von Lackmustinktur oder Phenolphtaleïn als Indikator.

Will man sich überzeugen, ob alles Fluorsilicium ausgetrieben ist, so kann man das Rohr *L* durch ein neues ersetzen, $^1/_2$ Stunde lang nochmals Luft durch den Apparat und frisches Wasser leiten und diese zweite Portion Wasser nochmals titriren.

1 ccm $^1/_1$ N.-KHO = 0,019 g Fl.

Besondere Vorschriften für die Untersuchung der einzelnen Düngemittel.

Im Folgenden sind hauptsächlich diejenigen Methoden und Vorschriften angegeben, welche von dem Verbande der landwirthschaftlichen Versuchsstationen im Deutschen Reiche vereinbart worden sind.

1. Vorbereitung der Proben im Laboratorium und allgemeine Bestimmungen[1]).

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung mit der Hand zu beschränken.

3. Bei der Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die einzelnen Proben sind sorgfältig zu theilen; die eine Hälfte jeder Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere bis zur Höhe von 1 kg in unvorbereitetem Zustande in dicht schliessenden Gläsern in einem kühlen Raume $^1/_4$ Jahr, vom Tage der Absendung des Untersuchungsergebnisses gerechnet, aufbewahrt, falls nicht durch besondere Verträge mit den Lieferanten der betreffenden Düngemittel oder sonstige Bestimmungen etwas Anderes festgesetzt ist.

[1]) Landw. Versuchsst. 1890, 38, 303.

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweise der Identität der Wassergehalt bei 105—110° C. bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend welcher Form verlieren können, ist dieses ausserdem zu bestimmen.

5. Es ist dahin zu wirken, dass, soweit es sich um die Feststellung des Gehaltes bei der Kontrolle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schliessende Glasgefässe verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250—500 g übersendet werden.

6. Das Gewicht der eingesandten Proben ist in den Untersuchungsattesten anzugeben.

7. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muss sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

8. Die Phosphorsäure kann in den einzelnen Düngemitteln nach der Molybdänmethode oder nach der einfachen Citratmethode bestimmt werden.

Bei Schiedsanalysen ist nur die Molybdänmethode anzuwenden[1]).

2. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in den Superphosphaten[2]) werden 10 g Substanz 3 Stunden lang im Trockenschrank auf 100° C. erwärmt; der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit. Von anderen Substanzen werden 10 g abgewogen und bei 105—110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

3. Untersuchung der Rohphosphate.

a) Mineralphosphate.

(Phosphorite, Apatite, Koprolithe, Osteolithe u. s. w.)

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Phosphorsäure. Die Substanz wird in einer Achatreibschale möglichst fein zerrieben und 5 g davon in einem Halbliterkolben mit 50 ccm Königswasser, welches besteht aus 3 Theilen Salzsäure vom

[1]) Landw. Versuchsst. 38, S. 304; 40, S. 52; 42, S. 135 und 45, S. 366.

[2]) Landw. Versuchsst. 1890, 38, 306.

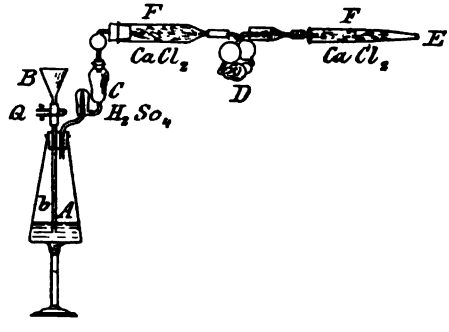
spec. Gew. 1,12 und 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25, oder mit 20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 und 50 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,8 eine halbe Stunde gekocht. Hierauf verdünnt man mit Wasser, füllt nach dem völligen Erkalten bis zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in 50 ccm (= 0,5 g Substanz) die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm (= 0,5 g Substanz) des klaren Filtrats mit 100 ccm Citratlösung (S. 399), kühlt, fügt 25 ccm Magnesiamixtur (S. 399) hinzu und filtrirt nach $^1/_2$stündigem Schütteln oder Rühren durch den Goochtiegel u. s. w.

Verwendet man Königswasser zum Lösen der Rohphosphate, so ist eine Abscheidung der Kieselsäure für genaue Bestimmungen unbedingt nothwendig. Bei Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel bleibt die Kieselsäure ungelöst, resp. wird durch Kochen unlöslich.

γ) Kohlensäure. In 4—5 g Substanz bestimmt man die Kohlensäure im Scheibler'schen Apparate oder gewichtsanalytisch in dem von Geissler oder Bunsen. Sehr vortheilhaft bedient man sich des in nebenstehender Figur abgebildeten Apparates, welcher keiner weiteren Erklärung bedarf, und verfährt folgendermaassen: Je nach dem geringeren oder grösseren Kohlensäuregehalte wägt man 1—3 g Substanz ab, spült dieselbe mit wenig ausgekochtem Wasser in den Kolben *A*, ca. 300 ccm fassend, verschliesst denselben und lässt durch den Trichter *B*, nachdem man alle Verbindungen des Apparates auf Dichtigkeit geprüft, ca. 30 ccm Phosphorsäure (spec. Gew. 1,3) einfliessen, worauf man den Quetschhahn *Q* sofort wieder schliesst. Man erhitzt nun den Kolben *A* zunächst mit kleiner Flamme und kocht dann, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Hierauf öffnet man den Quetschhahn *Q* und saugt mittels eines Saugapparates, der bei *E* angebracht wird, längere Zeit Luft (2—3 Liter) durch den Apparat, welche erst ein vorgelegtes, mit Kalihydrat gefülltes Rohr passirt hat. Nachdem man den Apparat auseinandergenommen hat, wägt man den bereits vor dem Versuch gewogenen Kaliapparat *D* und berechnet aus der Gewichtszunahme den procentischen Kohlensäuregehalt der Substanz.

Fig. 77.



Auch mit dem Lunge'schen Gasvolumeter (Bd. I S. 142) kann die Kohlensäure genau und schnell ermittelt werden.

δ) Eisenoxyd und Thonerde, wie S. 414 angegeben.

b) Guanophosphate.

(Baker- und Maldenguano, sowie ähnliche Phosphate.)

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Gesammtphosphorsäure. 10 g der feingepulverten Substanz werden in einem Halbliterkolben mit 50 ccm Königswasser, welches aus 3 Theilen Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 und 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 besteht, oder mit 20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 und 50 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,8 eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und in 50 ccm (= 1 g Substanz) die Phosphorsäure nach der Citratmethode oder Molybdänmethode bestimmt.

γ) Stickstoff. In diesem Düngemittel ist nur sehr wenig Stickstoff enthalten; falls die Bestimmung des Stickstoffs verlangt wird, behandelt man 1 g Substanz nach der Jodlbaur'schen (S. 382) oder Förster'schen Methode (S. 383).

δ) Kohlensäure. Dieselbe wird wie bei den Mineralphosphaten (S. 420) bestimmt.

ε) Asche und Sand. 5 g werden im Platintiegel verascht und gewogen. Darauf wird die Asche in ein Becherglas oder Erlenmeyer'sches Kölbchen gespült, mit Salzsäure oder Salpetersäure (20 ccm) $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht, die Lösung nach dem Verdünnen filtrirt, das Filter mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen.

c) Knochenphosphate.

(Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk.)

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden bei 105—110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Phosphorsäure. Dieselbe wird wie in Guanosuperphosphaten bestimmt (siehe oben).

γ) Stickstoff. 1 g Substanz wird nach der Kjeldahl'schen Methode (S. 379) behandelt.

δ) Kohlensäure bestimmt man wie in Mineralphosphaten (S. 420).

ε) Unlösliche Bestandtheile. 5 g Substanz löst man in ca. 20 ccm Königswasser, kocht $^1/_2$ Stunde, verdünnt hierauf mit Wasser, filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht das Filter mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, glüht und wägt den Rückstand.

ζ) Freier Kalk (Ca O). In gebrannten Knochen kommt oft Aetzkalk vor, den man am besten aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen berechnet, von welchen die erste wie bei δ) in der ursprünglichen Substanz, die zweite in einer Probe ausgeführt wird, welche man mehrere Male mit einer koncentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und darauf bis zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks — nicht bis zum Glühen — erhitzt hat. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen berechnet man die Menge des vorhandenen Aetzkalkes.

d) Präcipitirte Phosphate.

Die präcipitirten Phosphate können aus Thomasschlacken, Knochenmehlen und Knochenaschen, auch aus Mineralphosphaten gewonnen werden. Die Substanzen werden in verdünnter Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung wird Kalkmilch zugesetzt; der Niederschlag wird durch Filterpressen abgeschieden und getrocknet. Wenn das Trocknen bei nicht zu hoher Temperatur stattfindet, so wird die Phosphorsäure in Form von zweibasisch phosphorsaurem Kalk verbleiben. Der Werth der Präcipitate richtet sich nach ihrem Gehalte an Gesammtphosphorsäure und citratlöslicher Phosphorsäure.

α) Bei der Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Präcipitaten werden 5 g in 50 ccm Königswasser gekocht und in entsprechender Weise weiter verarbeitet[1]).

β) Citratlösliche Phosphorsäure. Dieselbe wird nach der Petermann'schen Methode (S. 400) bestimmt.

γ) Falls die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde verlangt wird, so nimmt man dieselbe nach der Glaser'schen Methode vor (S. 414).

4. Untersuchung der Superphosphate.

α) Feuchtigkeit. 10 g Superphosphat werden 3 Stunden bei 100° C. im Trockenschrank getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Procenten berechnet.

β) In Wasser lösliche Phosphorsäure. Die Extraktion der Superphosphate geschieht in der Weise, dass 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesammte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und sofort filtrirt[2]).

[1]) Präcipitate, welche aus Schlackenmehl hergestellt sind, kann man leicht an dem Gehalt an Mangan erkennen.

[2]) Landw. Versuchsst. 1897, **49**, S. 29.

Zur Ausführung des Schüttelns verwendet man besondere Schüttelapparate oder Rotirapparate, welche durch Handbetrieb oder durch irgend einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl der Schüttelapparate werden 150 Touren, für die der Rotirapparate 30 bis 40 Umdrehungen in der Minute empfohlen.

Die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure kann maassanalytisch nach der Uranmethode (S. 392) oder gewichtsanalytisch nach der Molybdän- (S. 393) oder Citratmethode (S. 397) vorgenommen werden.

Am meisten empfiehlt sich die Anwendung der letzteren, weil dieselbe schnell ausführbar ist und sichere Zahlen liefert. 50 ccm des klaren wässerigen Filtrates (= 1 g Substanz) versetzt man mit 50 ccm vorschriftsmässig bereiteter Citratlösung (S. 399), fügt 25 ccm Magnesiamixtur (S. 399) hinzu, schüttelt $^1/_2$ Stunde, filtrirt durch den Goochtiegel, glüht und wägt.

Die Lösungen der Doppelsuperphosphate muss man vor der Fällung der Phosphorsäure mit Salpetersäure kochen, um die etwa vorhandene Pyrophosphorsäure in dreibasische Phosphorsäure umzuwandlen.

25 ccm = 0,5 g Substanz werden nach vorherigem Verdünnen mit 50—75 ccm Wasser mit 10 ccm koncentrirter Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) versetzt und 1 Stunde auf dem Sandbade erhitzt, hierauf die stark saure Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder schwach angesäuert. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur hinzu und verfährt wie bei Superphosphaten. Der Magnesianiederschlag muss ca. 10 Minuten im Rössler'schen Ofen geglüht werden.

γ) Citratlösliche Phosphorsäure. Citratlösliche Phosphorsäure ist in Superphosphaten meist nur in geringer Menge vorhanden und wird dieselbe daher nur selten bestimmt; wenn die Bestimmung ausnahmsweise verlangt wird, so behandelt man 5 g Substanz nach dem Petermann'schen Verfahren, wie S. 400 angegeben.

Der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure nach Petermann ist in Superphosphaten gesondert zu ermitteln und mitzutheilen und nicht die Summe von wasserlöslicher und citratlöslicher Phosphorsäure als „citratlöslich" zu bezeichnen[2]).

δ) Gesammtphosphorsäure wie bei den Guanosuperphosphaten.

---

[1]) Landw. Versuchsst. 1891, 38, S. 304.

[2]) Landw. Versuchsst. 49, S. 60.

5. Untersuchung der Thomasmehle.

Thomasmehle, in denen dem Augenschein nach gröbere Theile vorhanden sind, werden durch ein 2 mm-Sieb abgesiebt, die auf dem Siebe verbleibenden gröberen, etwas zusammengeballten Theile durch leichtes Zerdrücken (auf dem Siebe) vertheilt. Die Bestimmung der Phosphorsäure wird in dem durch das 2 mm-Sieb gegangenen Theile ausgeführt, das Ergebniss unter Berücksichtigung der groben Theile berechnet[1]).

α) Gesammtphosphorsäure. Die Aufschliessung der Thomasmehle hat nach Loges mit koncentrirter Schwefelsäure zu erfolgen[2]).

10 g Substanz befeuchtet man am besten in einem 500 ccm fassenden Kolben mit wenig Wasser, schüttelt um, fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zu (1 : 1) und schüttelt die sich bildende dickbreiige Masse kräftig um, damit sich am Boden nichts festsetzt. Zu der ziemlich festgewordenen Masse giebt man langsam 50 ccm koncentrirte Schwefelsäure zu, schüttelt gut um und erhitzt unter häufigem Umschwenken $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Drahtnetz oder auf Asbest, bis sich weisse Dämpfe entwickeln und ein dünner, gleichmässiger Brei entstanden ist. Nach noch nicht vollständigem Abkühlen verdünnt man vorsichtig mit Wasser, schüttelt gut um, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf und filtrirt durch ein doppeltes Faltenfilter. Bei längerem Stehen des Filtrates tritt durch Zersetzung des sauren Calciumsulfates eine starke Gipsausscheidung ein, wodurch jedoch die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt wird[3]).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode versetzt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des Filtrates mit 100 ccm gewöhnlicher Citratlösung (S. 399) und nach dem Abkühlen mit 25 ccm Magnesiamixtur, schüttelt $^1/_2$ Stunde, filtrirt, glüht und wägt nach dem Erkalten.

Soll die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode festgestellt werden, so werden 50 ccm des Filtrates mit 100 ccm Molybdänlösung (S. 397) versetzt und die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt (s. S. 395).

β) Citronensäurelösliche Phosphorsäure. Die Thomasmehle werden jetzt fast ausschliesslich nach ihrem Gehalte an „citronensäure-

---

[1]) Beschlüsse der 12. Hauptvers. des Verb. landw. Versuchsst. i. d. R. zu Münster, 1898.

[2]) Landw. Versuchsst. 35, S. 2 und 43, S. 324.

[3]) Königswasser und Salpetersäure sollen als Lösungsmittel nicht verwendet werden, weil dadurch Phosphoreisen gelöst und zu Phosphorsäure oxydirt wird: auch Salzsäure ist als Lösungsmittel ausgeschlossen, weil diese sämmtliche Verunreinigungen und fremden Bestandtheile der Schlacke mitlöst, wodurch der Magnesianiederschlag verunreinigt wird, und die Resultate zu hoch ausfallen.

löslicher Phosphorsäure" verkauft und der Preis nach dem Gehalte an dieser bemessen. Wenn die Gesammtphosphorsäure nicht besonders verlangt wird, wird daher in diesem Düngemittel nur die „citronensäurelösliche Phosphorsäure" bestimmt, und zwar gewöhnlich durch direkte Fällung, wie S. 409 angegeben.

Nur in Streitfällen bleibt die von Wagner für die Bestimmung der „citronensäurelöslichen Phosphorsäure" in Thomasmehlen ausgearbeitete Molybdänmethode maassgebend.

γ) Kalk etc. Die Bestimmung des Gesammtkalkes im Thomasmehl erfordert viel Sorgfalt und wird am besten nach der Methode von Hollemann[1]) ausgeführt: 50 ccm einer salzsauren Lösung (= 1 g Substanz) werden stark eingeengt und unter Umrühren mit 20 ccm einer neutralen Lösung von oxalsaurem Ammon (1 : 3) versetzt; hierauf digerirt man so lange auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag rein weiss ist und keine Klümpchen mehr zu bemerken sind, was meistens nach ca. 10 Minuten erreicht ist. Man filtrirt dann, wäscht mit heissem Wasser aus, bis man im Filtrat keine Oxalsäure mehr nachweisen kann, löst den Niederschlag von oxalsaurem Kalk in möglichst wenig koncentrirter Salzsäure, engt die Lösung event. auf ca. 25 ccm ein und setzt 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 150 ccm 96%igen Alkohol zu. Nach 3 stündigem Stehen filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol bis zum Verschwinden der Säurereaktion aus (Methylorange als Indikator), glüht und wägt den Kalk als Calciumsulfat.

Andere Bestandtheile, wie Mangan, Eisen, Magnesia, werden in der salzsauren Lösung wie gewöhnlich bestimmt.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil des Kalkes der Thomasmehle ist im freien Zustande als Aetzkalk vorhanden; soll dieser bestimmt werden, so schüttelt man 2 g Substanz in einem 300 ccm fassenden Kolben mit 200 ccm 10%iger Zuckerlösung, füllt bis zur Marke auf, filtrirt, fällt in einem aliquoten Theile des Filtrates den Kalk mit oxalsaurem Ammon und titrirt den oxalsauren Kalk mit Permanganat oder bestimmt denselben gewichtsanalytisch.

δ) Kieselsäure und Sand. 5 g Thomasmehl werden auf dem Wasserbade mit 20—25 ccm koncentrirter Salzsäure digerirt, zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank bei 120°—130° C. getrocknet, um die Kieselsäure abzuscheiden. Hierauf nimmt man mit salzsäurehaltigem Wasser wieder auf, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt den Rückstand als Kieselsäure plus Sand.

Soll der Sand besonders bestimmt werden, so kocht man den Rückstand nach dem Wägen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und

[1]) Chem. Ztg. 1892, 1471.

etwas Natronlauge aus, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus und stellt das Gewicht des unlöslich gebliebenen Sandes fest.

ε) Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht der Thomasmehle schwankt von 3,00 bis 3,33; man bestimmt dasselbe wie beim Cement (Bd. I S. 645) mittels des Schumann'schen Pyknometers oder nach Loges: Man bringt 20 g Thomasmehl in ein 50 ccm fassendes Kölbchen, fügt aus einer Bürette Alkohol hinzu, schüttelt resp. klopft, um die anhaftenden Luftbläschen zu entfernen, und füllt bis zur Marke auf.

ζ) Feinmehl. Seitdem die Thomasmehle nicht mehr nach dem Gehalt an Gesammtphosphorsäure, sondern nur nach dem Gehalt an „citronensäurelöslicher Phosphorsäure" verkauft werden, ist die Bestimmung des Feinmehls überflüssig geworden, da man nach dem Gehalt an „citronensäurelöslicher Phosphorsäure" allein den Wirkungswerth der Thomasmehle beurtheilen kann. Wird die Bestimmung des Feinmehles ausnahmsweise verlangt, so verfährt man folgendermaassen[1]): 50 g Thomasmehl werden in einem Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe No. 100 von Amandus Kahl-Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt. Die Differenz, 50 minus Gewicht des auf dem Siebe verbleibenden Rückstandes, giebt den Feinmehlgehalt.

η) Nachweis von Verfälschungen der Thomasmehle. Auch eine Prüfung auf Verfälschungen — wenigstens mit Rohphosphaten — ist seit der Einführung der Bewerthung der Thomasmehle nach dem Gehalte an wirksamer, sogenannter „citronensäurelöslicher Phosphorsäure" eigentlich nicht mehr nothwendig, da die früher zur Verfälschung benutzten Phosphorite, Redondaphosphate etc. in 2 %iger Citronensäure wenig oder gar nicht löslich sind und daher derartige Zusätze sich nicht mehr bezahlt machen.

Will man das Thomasmehl trotzdem auf Verfälschungen untersuchen, so bestimmt man zunächst den Wassergehalt, indem man 5 g Substanz in einer Platinschale im Trockenschrank bei 100° C. 3 Stunden trocknet, dann 15 Minuten glüht. Das reine Thomasmehl enthält nur Spuren von Wasser; verliert daher ein Thomasmehl beim Glühen erheblich mehr als 0,5 % an Gewicht, so ist dasselbe verdächtig und muss weiter geprüft werden. Grössere Mengen von Redondaphosphat, Atlasphosphat und Präcipitat können durch Ermittlung des spec. Gew. nachgewiesen werden; als geeignete Scheideflüssigkeiten werden das Bromoform (spec. Gew. 2,775), das Kaliumquecksilberjodid und ferner eine Lösung von borwolframsaurem Kadmium (spec. Gew. 3,3) empfohlen.

[1]) Landw. Versuchsst. 1888, **35**, S. 8.

Richter und Förster[1]) weisen einen Zusatz von Redondaphosphat dadurch nach, dass sie die Substanz mit kalter Natronlauge schütteln, filtriren, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und dann schwach ammoniakalisch machen; bei 5 % Redondaphosphat soll ein starker gallertartiger Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde entstehen.

Zum Nachweis der Verfälschungen mit Phosphoritmehl habe ich eine Prüfung auf Fluor[2]) empfohlen: 10—15 g des zu untersuchenden Thomasmehls bringt man in ein ca. 10 cm hohes und 5—6 cm weites Becherglas, giesst ca. 15 ccm koncentrirte Schwefelsäure hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und bedeckt dann schnell mit einem Uhrglase, an dessen unterer Seite ein Tropfen Wasser angehängt wurde. Bildet sich um den Wassertropfen ein weisser, schneeartiger Rand, so kann man sicher sein, dass ein mineralisches Phosphat zugesetzt worden ist. Nach 5—10 Minuten entfernt man das Uhrglas und sieht nun meist auch deutlich, dass dasselbe durch die Flusssäure angeätzt worden ist. Man kann auf diese Weise noch einen Zusatz von 10 % Rohphosphat nachweisen.

6. Peruguano, Chinchasguano etc.

a) Roher Peruguano.

a) Feuchtigkeit. Die Wasserbestimmung im Peruguano kann nicht auf gewöhnliche Weise ausgeführt werden, da beim Erhitzen des Guanos auf 110° ausser dem Wasser sich schon Ammoniakverbindungen verflüchtigen würden. Es ist daher nothwendig, auch die Menge der letzteren zu bestimmen, um aus dem gesammten Gewichtsverlust, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können. Hierzu wägt man 2 g in einem Porzellanschiffchen ab und bringt dieses in die Mitte einer in einem Lufttrockenschranke ruhenden Glasröhre. Das eine Ende dieser Röhre ist mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Röhrchen verbunden, das andere mit einem 100 ccm titrirte Schwefelsäure enthaltenden Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat. Man erhitzt nun den Trockenschrank auf 110° C. und saugt durch den Kugelapparat mittels eines Aspirators langsam einen trockenen, ammoniakfreien Luftstrom. Nach Verlauf einer Stunde nimmt man den Apparat auseinander und bestimmt durch Wägen des im Exsikkator erkalteten Porzellanschiffchens den entstandenen Gesammtgewichtsverlust. Durch Zurücktitriren der in dem Kugelapparat enthaltenen Schwefelsäure erfährt man die Menge des entwichenen Am-

[1]) Mittheil. d. d. L. Ges. 1890/91, S. 131.
[2]) Chem. Ztg. 1894, 18, 565.

moniaks, welches von dem Gesammtgewichtsverluste des Schiffchens abzuziehen ist, um den wahren Feuchtigkeitsgehalt zu bekommen.

β) Phosphorsäure. Die Phosphorsäure ist im rohen Peruguano in 3 verschiedenen Formen vorhanden, nämlich als wasserlösliche, citratlösliche und unlösliche Phosphorsäure.

Die wasserlösliche Phosphorsäure wird wie in Superphosphaten bestimmt (S. 422). Bei der Bestimmung

der citratlöslichen Phosphorsäure wendet man die Petermann'sche Methode an (S. 400), und zur Bestimmung der unlöslichen resp.

Gesammtphosphorsäure behandelt man 10 g genau wie bei den Guanophosphaten (S. 421) mit Königswasser oder Salpetersäure und Schwefelsäure und bestimmt die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode.

γ) Stickstoff. Der Stickstoff findet sich im Peruguano ebenfalls in 3 verschiedenen Formen und zwar als organischer Stickstoff, Ammoniak- und Salpeterstickstoff.

Der Gesammtstickstoff wird in 1 g Substanz nach der Jodlbaur'schen (S. 382) oder nach der Förster'schen Methode (S. 383) bestimmt.

Den Ammoniakstickstoff findet man durch Destillation mit gebrannter, möglichst kohlensäurefreier Magnesia, und zwar verdünnt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erhaltenen, wässerigen Auszuges mit 150 ccm Wasser, giebt 3 g gebrannte Magnesia zu und destillirt 100 ccm ab (S. 384).

Um den Gehalt an Stickstoff in Form von Salpetersäure zu ermitteln, bringt man 50 ccm (= 1 g Substanz) des bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erhaltenen wässerigen Auszuges in den Destillationskolben des Kjeldahl'schen Apparates, giebt ca. 120 ccm Wasser, 5 g Eisenpulver und ca. 5 g ausgewaschenen (N-freien) Zinkstaub, sowie 80 ccm Natronlauge von 32° Bé. zu und stellt die Verbindung am Destillationsapparat her, nachdem man vorher noch 20 ccm titrirte Schwefelsäure vorgelegt hat. Nach 1—2stündigem Stehen und nach mehrmaligem Umschwenken des Kolbens destillirt man etwa 100 ccm ab und titrirt in bekannter Weise zurück. Man findet so zunächst den Gehalt an Salpeterstickstoff plus Ammoniakstickstoff; da man letzteren bereits kennt, kann man die Menge des Salpeterstickstoffs leicht berechnen. — Den Salpeterstickstoff kann man auch nach der Schlösing-Grandeau-Wagner'schen Methode bestimmen.

Der Gehalt an organischem Stickstoff ergiebt sich aus dem Gesammtstickstoff nach Abzug des Stickstoffs in Form von Ammoniak plus Salpetersäure.

δ) Kali. 10 g Substanz werden verascht, die Asche in verdünnter Salzsäure gelöst und das Ganze zu 500 ccm aufgefüllt; in 100 ccm des Filtrats bestimmt man das Kali, wie S. 410 angegeben.

ε) Asche. 5 g Substanz werden in einer Platinschale bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche nach dem Erkalten gewogen.

ζ) Prüfung auf Reinheit. Unter dem Namen „Peruguano" kommen öfter Düngemittel in den Handel, welche diesen Namen nicht verdienen und künstlich hergestellte Mischprodukte von Superphosphat, schwefelsaurem Ammoniak, Chilisalpeter etc. sind. Es ist daher eine Prüfung des Peruguanos auf seine Echtheit sehr angebracht; man bestimmt hierzu zunächst die Oxalsäure, von welcher der echte Peruguano umsomehr — bis 18 % — enthält, je mehr Stickstoff vorhanden ist. Zur quantitativen Bestimmung der Gesammtoxalsäure[1]) kocht man 5 g Substanz im 500 ccm-Kolben mit 20 g kohlensaurem Natron und etwa 20 ccm Wasser, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf und filtrirt. 50 oder 100 ccm des Filtrats säuert man mit Essigsäure schwach an und fällt kochend mit essigsaurer Kalklösung. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man in bekannter Weise weiter. Auch die Prüfung auf Harnsäure dient zum Nachweise der Echtheit des Peruguanos; zur qualitativen Prüfung derselben übergiesst man eine kleine Menge Peruguano (1—2 g) mit etwas verdünnter Salpetersäure und verdampft vorsichtig zur Trockne. Bei Anwesenheit von Harnsäure bleibt ein gelber oder gelbrother Rückstand, der durch eine Spur Ammoniak schön purpurroth wird (Murexidreaktion). Durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge färbt sich der Rückstand röthlich-blau. Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure empfiehlt sich das Verfahren von A. Stutzer und A. Karlowa[2]).

b) Aufgeschlossener Peruguano.

Im aufgeschlossenen Peruguano wird meist nur der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure und an Gesammtstickstoff festgestellt.

α) Die wasserlösliche Phosphorsäure wird wie in Superphosphaten,

β) der Gesammtstickstoff wie im rohen Peruguano bestimmt.

---

[1]) Fresenius 2, 749.

[2]) Chem. Ztg. 1896, 20, 721.

7. Fischguano, Fleischmehl, Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl, Poudrette, Wollstaub etc.

α) Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Phosphorsäure. Man kocht 10 g Substanz ½ Stunde im 500 ccm-Kolben mit 50 ccm Königswasser (wie S. 421 angegeben) oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure, verdünnt mit heissem Wasser, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in 50 ccm des Filtrates die Phosphorsäure nach der Citrat- oder Molybdänmethode.

γ) Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Kjeldahl aufgeschlossen. Wenn sich die Substanzen schlecht zerkleinern lassen, so dass man mit 1 g keine gute Durchschnittsprobe erhält, so wägt man 3—5 g ab, schliesst mit 50—60 ccm Schwefelsäure unter Zusatz von 2—3 g Quecksilber auf, spült nach dem Erkalten in einen geaichten 300 ccm- oder 500 ccm-Kolben, kühlt ab, füllt zur Marke auf, schüttelt tüchtig um, pipettirt 100 ccm ab und destillirt in bekannter Weise.

δ) Asche und Sand wie bei Guanophosphaten.

8. Knochenmehle.

a) Rohes und gedämpftes Knochenmehl.

α) Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 105—110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

β) Phosphorsäure. 10 g Substanz werden genau so aufgeschlossen und weiter behandelt wie Fischguano, Fleischmehl etc. (s. No. 7).

γ) Stickstoff. Der Stickstoff wird in 1 g Substanz nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt.

δ) Asche, Glührückstand resp. organische Substanz, Sand und Reinheit. Um beurtheilen zu können, ob ein Knochenmehl aus reinen Knochen hergestellt ist, muss man noch folgende Bestimmungen vornehmen: 5 g Substanz werden im Platintiegel oder in einer kleinen Platinschale langsam verascht, die Asche nach dem Erkalten gewogen, mit kohlensaurem Ammoniak stark befeuchtet, bei 160—180° C. getrocknet und wieder gewogen. Dieser Rückstand wird als Glührückstand bezeichnet. Derselbe wird dann mit 20 ccm Salzsäure und wenig Wasser im Becherglase ½ Stunde gekocht, bis alles bis auf die sandigen Theile und Spuren unverbrannter Kohle in Lösung gegangen ist. Den unlöslichen Rückstand sammelt man auf dem Filter, wäscht mit kochen-

dem Wasser aus, glüht und wägt. Die gefundene Menge wird nach Abzug der Filterasche als Sand in Rechnung gestellt. Der höchste zulässige Sandgehalt beträgt 9 %; ist mehr vorhanden, so ist auf absichtlichen Zusatz zu schliessen.

Der Glührückstand minus Sand giebt die Knochenerde.

Die organische Substanz wird aus der Differenz berechnet: 100 minus (Wasser + Sand + Knochenerde) = organische Substanz.

Als Zusatz zu Knochenmehlen werden zuweilen die minderwerthigen, an Eisenoxyd reichen Phosphorite verwendet; um diese nachzuweisen, versetzt man, wie Lorentz[1]) empfohlen, 30 g des zu prüfenden Knochenmehles in einem Becherglase mit 10—15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), rührt mit einem Glasstabe um und deckt darauf schnell ein Uhrglas darüber, auf dessen Unterseite ein Wassertropfen sich befindet. Erhält der Tropfen einen deutlich weissen Rand, dessen Breite allmählich zunimmt, und der eine zarte schneeartige Struktur zeigt, so ist die Anwesenheit mineralischer Phosphate sicher erwiesen.

Auch Gips wird häufig verwendet, um bei lagernden, sich zersetzenden Knochen das Ammoniak zu binden. Da das Knochenmehl nur geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, so ist ein Gipszusatz an einer starken Schwefelsäurereaktion zu erkennen.

Der Zusatz von Sägespähnen wird am leichtesten durch Schwefelsäure oder durch das Mikroskop nachgewiesen; die erstere färbt Sägespähne schwarz, während die organische Substanz der Knochen nicht gefärbt wird.

Steinnussspähne, welche ebenfalls zur Verfälschung des Knochenmehles benutzt werden, kann man sehr leicht durch das Mikroskop nachweisen.

ε) Haut und Hornbestandtheile. 10 g der Originalsubstanz des Knochenmehles werden in einem Glascylinder von ca. 120 ccm Inhalt tüchtig und wiederholt mit ca. 100 ccm Chloroform durchgeschüttelt; nach kurzem Stehenlassen kann man das sich oben ansammelnde Hornmehl etc. mittels eines kleinen Löffels bequem auf ein trocknes Filter bringen, ohne dass das unten am Boden des Cylinders befindliche Knochenmehl aufgerührt wird. Man rührt dann nochmals um, lässt wieder stehen und schöpft ab, bis sich kein Hornmehl an der Oberfläche des Chloroforms mehr ansammelt. Das Filter nebst Inhalt wäscht man mit Aether aus, trocknet bei 90—100° C. und wägt. In der gesammten Menge des getrockneten Hornmehles bestimmt man dann den Stickstoff nach der Kjeldahl'schen Methode.

[1]) Centralbl. f. Agrikult. 1889, S. 89.

ζ) Kohlensäure. Dieselbe wird wie in Mineralphosphaten (S. 420) bestimmt.

η) Fett. Um festzustellen, ob ein Knochenmehl aus entfetteten oder unentfetteten Knochen hergestellt ist, muss man auch den Fettgehalt bestimmen; man trocknet hierzu 5 g der feingemahlenen Substanz im Trockenschrank bei 110° bis zum konstanten Gewicht, mischt mit ca. 10 g ausgewaschenem und ausgeglühtem Sand und extrahirt mit Aether in bekannter Weise.

μ) Feinheitsgrad. Bei der Beurtheilung des Düngewerthes der Knochenmehle ist auch der Grad der Feinheit zu berücksichtigen; man bestimmt diesen, indem man 100 g des zu untersuchenden Knochenmehles durch Anwendung von 3 Sieben in 4 Portionen von verschiedener Feinheit theilt. Stohmann hat folgende Siebe vorgeschlagen: No. I hat auf 1 qcm 1089, No. II = 484 und No. III = 256 Maschen; derjenige Theil des Knochenmehles, welcher auf dem Siebe No. III zurückbleibt, wird als Mehl No. IV bezeichnet.

b) Aufgeschlossenes Knochenmehl.

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden 3 Stunden bei 100° C. im Trockenschrank getrocknet.

β) Wasserlösliche Phosphorsäure. Wie in Superphosphaten

γ) Gesammtphosphorsäure. Wie im rohen und gedämpften Knochenmehl.

δ) Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Kjeldahl aufgeschlossen.

In den sogenannten halbaufgeschlossenen Knochenmehlen wird ausser der Gesammtphosphorsäure und der wasserlöslichen Phosphorsäure meist noch die „citratlösliche" Phosphorsäure garantirt; dieselbe wird nach der Petermann'schen Methode (S. 400) bestimmt.

9. Superphosphatgyps.

α) Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° C. getrocknet.

β) Gesammtphosphorsäure. Wie bei den Guanophosphaten (S. 421).

γ) Wasserlösliche Phosphorsäure. Wie bei den Superphosphaten (S. 422).

δ) Freie Phosphorsäure. 5 g Substanz werden im getrockneten Zustande mit 250 ccm absolutem Alkohol ½ Stunde im Schüttelapparat geschüttelt und die Lösung sofort filtrirt. Vom Filtrate pipettirt man

50 ccm (= 1 g Substanz) in einen Erlenmeyerkolben, verdunstet den Alkohol, nimmt den sauren Rückstand mit ca. 50 ccm Wasser auf, fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur in bekannter Weise aus und filtrirt, glüht und wägt wie gewöhnlich.

ε) Schwefelsäure, Sand. 5 g Substanz behandelt man in einem 500 ccm fassenden Kolben mit 15 ccm koncentrirter Salzsäure und ca. 400 ccm Wasser 4—6 Stunden im Wasserbade bei ca. 50° C., lässt abkühlen, füllt zur Marke auf und filtrirt. In 100 ccm des Filtrates bestimmt man die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum. Den ungelösten Rückstand wäscht man mit kochendem Wasser aus, trocknet das Filter, verascht und bringt den Rückstand nach Abzug der Filterasche als Sand in Rechnung.

10. Gyps.

α) Feuchtigkeit. 5 g feingemahlene Substanz werden in einem Porzellan- oder Platintiegel über einer kleinen Flamme $^1/_4$ Stunde schwach geglüht; aus dem Gewichtsverlust wird der procentische Wassergehalt berechnet.

β) Schwefelsäure und Sand. Wie oben beim Superphosphatgips.

γ) Kalk und Magnesia etc. 100 ccm der zur Bestimmung der Schwefelsäure hergestellten Lösung erhitzt man in einem Becherglase, setzt vorsichtig so viel Ammoniak hinzu, dass ein hineingeworfenes Stückchen Lackmuspapier eben anfängt sich zu bläuen, kocht bis zur Entfernung des Ammoniaks und filtrirt. Der geringe Rückstand wird auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, verascht, geglüht und gewogen und nach Abzug der Filterasche als Fe_2O_3 + Al_2O_3 in Rechnung gestellt.

Das eisenfreie Filtrat bringt man zum Kochen, fügt oxalsaures Ammon im Ueberschuss zu, alsdann etwas Ammoniak und lässt 12 Stunden an einem warmen Orte stehen. Die über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit giesst man vorsichtig durch ein Filter, wäscht den Niederschlag mehrere Male durch Dekantiren auf dem Filter mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht — zuletzt 10 Minuten im Gebläse oder Rössler'schen Ofen — und wägt als Calciumoxyd.

Zur Magnesiabestimmung dampft man das Filtrat vom Calciumoxalatniederschlage auf ca. 100 ccm ein, versetzt mit Ammoniak und phosphorsaurer Natriumlösung im Ueberschuss, lässt 12 Stunden stehen und behandelt den Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure.

Multiplicirt man die Menge der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia mit 0,36036, so erhält man die gesuchte Zahl für den Magnesiagehalt und kann hieraus den procentischen Gehalt berechnen.

11. Salpeter.

a) Chilisalpeter[1]).

α) Feuchtigkeit. 5 g des zu untersuchenden und fein geriebenen Salpeters werden in einem Platintiegel über einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, bis der Salpeter eben schmilzt, und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Das Erhitzen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

β) Stickstoff. Der Stickstoff im Chilisalpeter wird nach der Zink-Eisenmethode (S. 388) oder nach einer ähnlichen direkten Methode bestimmt. Die Ausführung der indirekten Methode (Differenzmethode) ist unzulässig[2]).

γ) Sand. 10 g Substanz (feingerieben) löst man in heissem Wasser, filtrirt durch ein über einem 500 ccm-Kolben stehendes Filter, wäscht das Filter mit heissem Wasser aus, verascht und wägt den Rückstand als Sand.

δ) Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Natron, Kali. Das Filtrat der unter *γ* erhaltenen Lösung wird nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt und gut gemischt. 50 ccm dienen zur Ermittelung des Chlorgehaltes — durch Titriren oder Ausfällen mit Silberlösung — und weitere 50 ccm werden heiss mit Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure zu bestimmen.

Der Kalk wird in üblicher Weise mit oxalsaurem Ammoniak und die Magnesia durch phosphorsaures Natrium gefällt. Das Natron ergiebt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandtheile entweder gleich durch Rechnung oder dasselbe wird auf die Weise bestimmt, dass man 50 ccm obiger Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, zur Trockne eindampft und den Rückstand glüht, bis das Gewicht konstant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natrium — nach Abzug des schwefelsauren Calciums und Magnesiums — wird die Menge des Natrons durch Multiplikation mit dem Faktor 0,437 berechnet. Falls Kali vorhanden ist, wird dieses auf gewöhnliche Weise bestimmt und in Abrechnung gebracht.

ε) Perchlorat[3]). In den letzten Jahren sind nach Salpeter-

---

[1]) Vgl. Bd. I, S. 270.

[2]) Landw. Versuchsst. 1893, **42**, S. 130 u. 134.

[3]) Vgl. Bd. I, S. 283.

düngungen öfter schädliche Wirkungen auf Pflanzen beobachtet worden, als deren Ursache B. Sjollema[1]) Perchlorat erkannt hat. Neuere Beobachtungen über die grosse Empfindlichkeit des Roggens gegen Perchlorat beweisen, dass ein Perchloratgehalt von 1 ½ % in Chilisalpeter, welcher für andere Feldfrüchte unschädlich ist, bezüglich Roggen für bedenklich erklärt werden muss; es kann schon ein kleinerer Perchloratgehalt des Chilisalpeters unter Umständen dem Roggen gefährlich werden.

Perchlorat und Chlorat im Chilisalpeter ist zusammen nach der Glühmethode zu bestimmen[2]).

Loges[3]) empfiehlt, den Salpeter unter Zusatz von wenig Alkalihydrat oder Karbonat zu glühen; man findet Chlor als Chlorid, Chlorat und Perchlorat. In der wässrigen Lösung wird dann das Chlor als Chlorid bestimmt und aus der Differenz der Gehalt an Perchlorat + Chlorat berechnet.

Soll das Chlorat besonders bestimmt werden, so erhält man 5 g Chilisalpeter mit 10 g ausgewaschenem (Cl-freien) Zinkstaub und 150 ccm einer 1 %-igen Essigsäurelösung eine halbe Stunde im schwachen Sieden und bestimmt im Filtrat Chlor als Chlorid und Chlorat.

Förster[4]) mischt 10 g Salpeter mit 10 g chlorfreiem entwässerten Natriumkarbonat und glüht, bis die Schmelze sich nicht mehr bläht, sondern dünnflüssig geworden ist, was eine Zeit von höchstens 10 Minuten erfordert.

Nach Lösen der Schmelze in überschüssiger Salpetersäure wird das Gesammtchlor nach Volhard mit Rhodanammonium titrirt oder gewichtsanalytisch bestimmt.

Nach Blattner und Brasseur[5]) mischt man 5 oder 10 g getrockneten und fein pulverisirten Salpeter mit 8 resp. 15 g reinem gebrannten Kalk, Kalkhydrat oder Calciumkarbonat und erhitzt in einem geräumigen Platin- oder Porzellantiegel ca. 15 Minuten auf der Flamme eines Bunsenbrenners. Nach dem Erkalten löst man in verdünnter Salpetersäure und bestimmt das Gesammtchlor nach einer der üblichen Methoden.

Bei Anwendung des Kalkhydrates verläuft die Operation unter den günstigsten Bedingungen, weshalb dieses sich hauptsächlich empfiehlt.

---

[1]) Chem. Ztg. 1896, 19, 1002.
[2]) Beschl. d. XII. Hauptvers. d. landw. Versuchsst. 1898.
[3]) Landw. Versuchsst. 1898, **50**, S. 39.
[4]) Chem. Ztg. 1898, **22**, S. 357.
[5]) Chem. Ztg. 1898, **22**, 589.

C. Gilbert[1]) hat noch verschiedene andere Methoden (Glühen mit Pyrolusit u. s. w.) vorgeschlagen, auf welche ebenso wie auf die von Selkmann[2]) hier nur verwiesen werden kann.

Zum qualitativen Nachweis des Perchlorats löst Sjollema[3]) 100 g des zu untersuchenden Chilisalpeters in 500 ccm Wasser, setzt zu einem aliquoten Theile der Lösung feuchtes Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und filtrirt. Dann dampft er einen Theil des Filtrates zur Trockne ein und glüht. Der Glührückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittels Silbernitratlösung auf Chlorid untersucht.

Fresenius und Bayerlein[4]) empfehlen, zum Nachweis von Perchlorat das Verfahren von M. van Breukeleveen in folgender Weise auszuführen: Ungefähr 10—20 g einer guten Durchschnittsprobe des Salpeters werden in der gleichen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst und heiss filtrirt. Von dem klaren Filtrat bringt man 4—6 Tropfen auf einen Objektträger, setzt ein Paar Kryställchen Rubidiumchlorid hinzu, welche sich sehr rasch lösen, und färbt die Flüssigkeit durch Zumischen von wenig Kaliumpermanganatlösung deutlich weinroth. Hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Objektträger über einer kleinen Flamme zum Verdunsten gebracht, bis sich am Rande etwa 4 mm breite Krystallkrusten bilden und beim Entfernen des Objektträgers von der Flamme in dem noch flüssigen Theile des Präparates kleine, einzelne Kryställchen entstehen. Man hört nun mit dem Erwärmen auf, bringt unter das Mikroskop und beobachtet das Fortschreiten der Krystallisation in dem innersten Theile des Präparates. Bei Anwesenheit von Perchlorat finden sich neben den schön ausgebildeten farblosen Salpeterkrystallen tief rothviolett gefärbte Krystallindividuen von Rubidiumperchlorat in Form von schief abgestumpften Stäbchen, die oft sternförmig gruppirt sind, von an den beiden schmalen Seiten zugespitzten Rechtecken und zum weitaus grössten Theil in äusserst charakteristischen Krystallskeletten.

b) Kalisalpeter[5]).

α) Feuchtigkeit, Stickstoff, Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Sand werden wie beim Chilisalpeter bestimmt.

β) Kali. 10 g der fein geriebenen Substanz löst man in 500 ccm Wasser und dampft 50 ccm der Lösung unter Zusatz von Salzsäure

[1]) Methode zur Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter des Handels, Salpetermineralien (Kaliche) und in Salpetermutterlaugen. Tübingen 1899.

[2]) Ztschr. f. angew. Chem. 98, 101.

[3]) Chem. Ztg. 1897, **21**, 44.

[4]) Ztschr. f. anal. Chem. 1898, 501.

[5]) Vgl. Bd. I, S. 476.

wiederholt zur Trockne ein, um das salpetersaure Kali in Chlorkalium umzuwandeln. Den Rückstand nimmt man dann mit Wasser auf, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, versetzt hierauf mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon u. s. w. und bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid in bekannter Weise (S. 410).

12. Schwefelsaures Ammoniak.

α) Feuchtigkeit. 5 g fein geriebene Substanz werden bei 110° C. im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

β) Stickstoff. 10 oder 20 g Substanz werden in 500 resp. 1000 ccm Wasser gelöst, 25 ccm der Lösung (= $^1/_2$ g Substanz) in einen Destillationskolben des Kjeldahl'schen Apparates pipettirt, 3 g Magnesia usta (kohlensäurefrei) und 150 ccm Wasser zugefügt, in gewöhnlicher Weise das Ammoniak abdestillirt und in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen.

γ) Prüfung auf Reinheit. Das schwefelsaure Ammoniak ist auf schädliche Rhodanverbindungen durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure und Eisenchlorid zu prüfen, worauf beim Vorhandensein von Rhodanammonium blutrothe Färbung eintritt.

13. Kalisalze.

α) Feuchtigkeit. 5 g Substanz (feingerieben) werden in einem bedeckten Platintiegel einige Zeit vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt, dann schwach geglüht (ca. 10 Min.), bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

β) Kali. Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der durch ein 1 mm-Sieb gebrachten Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt, ein aliquoter Theil der Lösung (100 ccm) heiss mit Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure auszufällen, und dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak etc. behandelt w. S. 410.

Im Kainit und Chlorkaliumsalzen, in denen neben Chloriden nur wenig schwefelsaure Salze vorhanden sind, kann das Kali auch nach der abgekürzten Methode bestimmt werden (s. S. 411).

γ) Kalk und Magnesia. 10 g Substanz löst man in einem 500 ccm-Kolben in verdünnter Salzsäure, füllt zur Marke auf, versetzt 100 ccm der Lösung mit Ammoniak bis zur starken alkalischen Reaktion, erhitzt und fügt dann oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss zu, um

den Kalk auszufällen. Nach 12stündigem Stehen wird filtrirt, geglüht (zuletzt im Gebläse) und das Calciumoxyd gewogen.

Im Filtrat fällt man durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium und Ammoniak die Magnesia, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt, glüht und wägt als pyrophosphorsaure Magnesia.

δ) Chlor, Schwefelsäure, Sand werden in üblicher Weise bestimmt (s. Bd. I S. 271 und Bd. II S. 434).

14. Düngergemische.

(Ammoniaksuperphosphate, Kalisuperphosphate, Kaliammoniaksuperphosphate, Salpetersuperphosphate.)

α) Feuchtigkeit. 10 g Substanz werden im Trockenschrank 3 Stunden bei 100° getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt in Procenten berechnet.

β) Phosphorsäure. Die wasserlösliche, zurückgegangene oder citratlösliche und Gesammtphosphorsäure wird wie in den reinen Superphosphaten bestimmt.

γ) Stickstoff. a) Der Stickstoff ist nur in Form von Ammoniak vorhanden.

Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksuperphosphaten und sonstigen Mischdüngern, in denen Stickstoff als Ammoniak garantirt wird, ist in einem aliquoten Theil der Lösung (= 1 g Substanz entsprechend), welche man durch Ausschütteln von 20 g Substanz in 1 Liter Wasser (wie bei der Superphosphatanalyse) gewinnt, mit Mg O auszuführen. Der so bestimmte Stickstoff ist als „wasserlöslicher" Ammoniakstickstoff zu bezeichnen[1]).

b) Der Stickstoff ist in Form von Salpetersäure vorhanden.

Der Stickstoff wird nach Schlösing-Grandeau-Wagner (S. 385) oder nach einer der Reduktionsmethoden (S. 387 und 388) bestimmt.

c) Der Stickstoff ist in Form von Ammoniak- und Salpeterstickstoff vorhanden.

Soll der Ammoniakstickstoff und Salpeterstickstoff nicht getrennt bestimmt werden, so verfährt man nach einer der Reduktionsmethoden (S. 387 und 388), reducirt zunächst den Salpeterstickstoff und destillirt dann in gewöhnlicher Weise das gebildete Ammoniak ab; man erhält auf diese Weise Ammoniak + Salpeterstickstoff. Bestimmt man dann

[1]) Beschlüsse der XII. Hauptvers. d. Verb. landw. Versuchsst. i. d. R. 1898.

durch Destillation mit Magnesia usta den Ammoniakstickstoff, so kann man aus der Differenz auch den Gehalt an Salpeterstickstoff feststellen.

d) Der Stickstoff ist in Form von Ammoniak-Salpeterstickstoff und organischem Stickstoff vorhanden.

Der Gesammtstickstoff wird nach Jodlbaur oder Förster bestimmt (S. 482 und 483). Sollten alle 3 Formen von Stickstoff getrennt bestimmt werden, so stellt man nach der oben angegebenen Weise noch den Gehalt an Ammoniak- und Salpeterstickstoff fest und berechnet die Menge des organischen Stickstoffs aus der Differenz: Gesammtstickstoff minus (Ammoniak- + Salpeterstickstoff).

δ) Kali. Zur Bestimmung des löslichen Kalis werden 10 g der fein zerriebenen Substanz mit 400 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, nach dem Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt und filtrirt. Von dem Filtrate werden 100 ccm zur Bestimmung des Kalis heiss mit Chlorbaryumlösung versetzt, um die Schwefelsäure auszufällen, und dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak in bekannter Weise weiter behandelt (s. S. 410).

Futterstoffe.

Von

Dr. **Barnstein**, Möckern.

I. Untersuchung der Kraftfuttermittel.

Die Probenahme. Bei Oelkuchen hat die Probenahme in der Weise zu erfolgen, dass mehrere ganze Kuchen an verschiedenen Stellen der Partie entnommen, dieselben sodann in etwa walnussgrosse Stücke zerschlagen werden und aus der so zerkleinerten Masse nach ihrer gründlichen Mischung die Analysirprobe gezogen wird.

Bei Körnern, Mehlen, Kleien u. dgl. geschieht die Probenahme, sofern die Futtermittel in Säcke verpackt sind, am besten vermittelst eines Probestechers, welcher in die liegenden Säcke in verschiedene Schichten einzuführen ist.

Es ist auch zulässig, eine Anzahl Säcke zu stürzen, auf reiner Unterlage deren Inhalt zu mischen und von verschiedenen Stellen des Haufens die Untersuchungsprobe mittels einer Schaufel oder eines Probestechers zu entnehmen.

Von dem erhaltenen Durchschnittsmuster sind 100—200 g mittels einer geeigneten Mühle so weit zu zerkleinern, dass das Mehl durch ein 1 mm-Sieb geschlagen werden kann. Bei einigen Futtermitteln, namentlich Palmkernmehl, ist eine noch weitergehende Mahlung erwünscht. Man erreicht dieselbe mittels der Dreefs'schen Mühle, die nach den Angaben von Märcker vom Mechaniker Dreefs in Halle konstruirt worden ist.

Bei der chemischen Untersuchung der Futtermittel sind die Bestimmungen von Wasser, Fett, Proteïn, Asche, Rohfaser und stickstofffreien Extraktstoffe von besonderer Wichtigkeit.

Die Wasserbestimmung geschieht für die Zwecke der Handelsanalyse hinlänglich genau, wenn ca. 5 g des Futtermehles in kleinen, etwa 6 cm hohen Bechergläschen von ca. 3 cm Durchmesser 3 Stunden

im Wassertrockenschrank bei 95—100° erhitzt werden. Man lässt darauf im Exsiccator erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust.

Das Trocknen der Futtermittel nach der hier angeführten Methode darf weder bei höherer Temperatur als 95—100° erfolgen, noch soll dasselbe wesentlich länger als 3 Stunden fortgesetzt werden, namentlich wenn die Trockensubstanz zur Fettbestimmung benutzt werden soll; es würde sonst einerseits eine Oxydation des Aetherextrakts (besonders bei Mohn- und Leinkuchenmehlen), andrerseits eine theilweise Verflüchtigung desselben (bei Schlempen, Leinkuchenmehl) zu befürchten sein.

Handelt es sich darum, den Wassergehalt der Substanz genauer festzustellen, so erhitzt man die Futtermittel bei 100—102° in sogenannten Liebig'schen Enten im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom, welchen man zuvor durch ein Trockensystem geleitet hat, bis zur Gewichtskonstanz.

Zur Fettbestimmung füllt man die nach den vorstehenden Angaben vorgetrocknete Substanz[1]) in Papierhülsen (von Schleicher und Schüll, Düren), schliesst die Hülse durch einen Bausch von entfetteter Watte und bringt sie sodann in einen Soxhlet'schen Extraktionsapparat, den man mit einer genügenden Menge Aether beschickt und im Wasserbad bis zum lebhaften Sieden des Aethers erwärmt. Die Extraktion ist in spätestens 12 Stunden beendet. Man destillirt sodann den Aether ab, trocknet den Rückstand 1—2 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt nach dem Erkalten.

Nach Untersuchungen, die an der Versuchsstation Möckern ausgeführt worden sind, ist der geringe Alkoholgehalt, den der käufliche Aether meist besitzt, ohne Einfluss auf die Richtigkeit der Fettbestimmung. Es genügt daher, wenn der zur Extraktion dienende Aether lediglich mit gebranntem Kalk anstatt, wie bisher üblich, mit Kalk und metallischem Natrium getrocknet wird.

Es muss bemerkt werden, dass der als „Fett" bezeichnete Aetherextrakt nicht ausschliesslich aus Neutralfetten und Fettsäuren besteht, sondern auch andere nicht fettartige Stoffe (Farbstoffe, wachsartige Verbindungen, organische Säuren, Kohlenwasserstoffe etc.) enthält.

Für die Beurtheilung des Frischezustandes der Oelkuchen und Oelkuchenmehle ist es erwünscht, den Gehalt derselben an freien Fettsäuren zu kennen. In der Mehrzahl der Fälle genügt es, den bei der Fettbestimmung erhaltenen Aetherextrakt in Aether aufzulösen und die darin enthaltenen Fettsäuren durch Titration mit alkoholischer $^1/_{10}$-Nor-

[1]) Falls auf die Feststellung des Wassergehalts kein Gewicht gelegt wird, kann die im Schiffchen abgewogene lufttrockene Substanz direkt in die Extraktionshülsen eingeführt und mit diesen 3 Stunden getrocknet werden.

mal-Natronlauge zu ermitteln. Man wähle Phenolphtaleïn als Indikator und titrire bis zur bleibenden Rothfärbung (1 ccm $^1/_{10}$-Norm.-L. = 0,0282 g Oelsäure).

Da beim Trocknen der Futtermittel und des Aetherextrakts die freien Fettsäuren sich zum Theil verflüchtigen oder durch Aufnahme von Sauerstoff Oxydationsverbindungen des Fettes entstehen können, so ist für genauere Bestimmung der Fettsäuren das nicht getrocknete Futtermittel zu verwenden. Zu diesem Zwecke werden 10 g mit 100 ccm Aether 3 Stunden digerirt (bei Verwendung eines Schüttelapparates nur $^1/_2$ bis 1 Stunde) und 25 ccm des erhaltenen Aetherauszuges wie oben titrirt[1]).

Zur Bestimmung des Rohproteïns wird der Stickstoffgehalt der Futtermittel nach der Kjeldahl'schen Methode, wie unter „Düngemittel", Seite 378, beschrieben, festgestellt. Zur Aufschliessung verwendet man von den Oelkuchenmehlen 1 g, von Kleien, Trebern, Schlempen ca. 1,5 g Substanz. Von sehr stickstoffreichen Futtermitteln, wie Fleischmehl, Kleber etc., schliesst man 2—3 g mit ca. 30—40 ccm Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber auf, verdünnt mit Wasser, füllt nach dem Erkalten auf 500 auf und bestimmt in 100 ccm den Stickstoffgehalt.

Die erhaltene Stickstoffmenge wird mit 6,25 multiplicirt und das Produkt als „Rohproteïn" bezeichnet. Die Multiplikation mit 6,25 gründet sich auf die Annahme, dass das Pflanzeneiweiss 16% Stickstoff enthält. Man hat jedoch gefunden, dass der Stickstoffgehalt höher liegt (zwischen 16,38—18,73%) und sind demgemäss verschiedene Faktoren in Vorschlag gebracht worden, deren Produkt den Proteïngehalt genauer zum Ausdruck bringen würde; bis jetzt sind dieselben aber noch nicht in Aufnahme gekommen.

Die als „Rohproteïn" bezeichneten stickstoffhaltigen Stoffe bestehen hauptsächlich aus Eiweiss, Amidstoffen, Alkaloiden etc. Für die Untersuchung der Futtermittel ist namentlich die Bestimmung des Eiweisses von Wichtigkeit, welche nach folgender von Stutzer gegebenen Vorschrift ausgeführt wird. 1—2 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser übergossen, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt bezw., bei stärkemehlhaltigen Stoffen, 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt, dann mit 0,3—0,4 g aufgeschlämmtem Kupferoxydhydrat[2]) ver-

[1]) Loges hat nachgewiesen, dass die Aciditätsbestimmung in dem getrockneten Aetherextrakt bei lange gelagerten Futterstoffen ganz erhebliche Differenzen gegen die Säuremenge der nicht vorgetrockneten Substanz aufweist. Zum Titriren empfiehlt derselbe eine aus 50% igem Alkohol hergestellte Kalilauge.

[2]) Dasselbe wird nach folgender Vorschrift bereitet:

100 g Kupfervitriol werden in 5 l Wasser gelöst, die Lösung mit 2,5 g Glycerin und darauf so lange mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis die

setzt, nach dem Erkalten filtrirt, der Filterrückstand mit Wasser ausgewaschen und sammt Filter nach der Kjeldahl'schen Methode mit phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 1 g Quecksilber aufgeschlossen und der Stickstoff abdestillirt. Der geringe Stickstoffgehalt des Filters kann meist vernachlässigt werden.

Enthält die Substanz Alkaloide, so hat man dieselbe vor der Behandlung mit Kupferoxyd zunächst mit 100 ccm absolutem Alkohol, welchen man mit einigen Tropfen koncentrirter Essigsäure angesäuert hat, 10 Minuten im Wasserbad zu digeriren, darauf die alkoholische Flüssigkeit nach dem Absetzen des Ungelösten vorsichtig durch ein Filter abzugiessen, sodass von dem Bodensatz nichts oder nur sehr wenig auf das Filter kommt. Darauf wird der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt und wie oben angegeben weiter behandelt. Bei denjenigen Futtermitteln, welche reich an phosphorsauren Alkalien sind (Oelkuchenmehle, Kleien), fügt man zur Abkochung vor dem Zusatz des Kupferoxydbreis 1 ccm Alaunlösung (1 : 10) hinzu. Hierdurch wird das Kali an Schwefelsäure gebunden und dadurch unfähig gemacht, Eiweissstoffe aufzulösen und der Ausfällung zu entziehen.

Um den Zusatz von Alaunlösung, sowie die langwierige Darstellung des Kupferoxydbreis zu ersparen, ist vom Referenten eine in ihren Grundzügen von O. Kellner angegebene Methode der Eiweissbestimmung ausgearbeitet worden, welche von der Stutzer'schen sich dadurch unterscheidet, dass nicht fertiges Kupferoxydhydrat hinzugefügt, sondern dasselbe in der eiweisshaltigen Flüssigkeit erzeugt wird. Zu der mit Wasser gekochten bezw. mit heissem Wasser digerirten Substanz werden zunächst 25 ccm einer Kupfersulfatlösung hinzugegeben, die pro 1 Liter 60 g $CuSO_4 + 5\ H_2O$ enthält. Darauf fügt man tropfenweise unter Umrühren 25 ccm verdünnte Natronlauge (12,5 : 1000) hinzu, lässt absitzen und verfährt im Uebrigen wie bei Stutzer. Die Koncentration von Kupfervitriollösung und Natronlauge ist so gewählt, dass nicht alles Kupfer durch die Lauge ausgefällt wird, während der entstehende Nieder-

---

Flüssigkeit alkalisch reagirt. Der Niederschlag von Kupferoxydhydrat wird abfiltrirt, darauf wieder mit Wasser, welches pro l 5 g Glycerin gelöst enthält, aufgeschlämmt und durch wiederholtes Dekantiren und Filtriren von Alkali vollständig befreit. Der Filterrückstand wird sodann wieder mit Wasser, dem man 10% Glycerin zugesetzt hat, angerieben und mit dieser Mischung so weit verdünnt, dass der Brei mit einer Pipette aufgesogen werden kann. Man bestimmt sodann den Kupfergehalt durch Eintrocknen eines abgemessenen Volumens und Glühen des Rückstandes. Die Verdünnung wählt man zweckmässig so, dass 20 oder 25 ccm des Kupferoxydbreis die oben angegebene Menge von Kupferoxydhydrat enthalten.

schlag ebensoviel wirksames Kupferoxydhydrat enthält, als nach der Stutzer'schen Methode angewandt wird.

Als ein Vorzug der Methode verdient hervorgehoben zu werden, dass der Niederschlag sich rascher und vollständiger abzusetzen pflegt, wie bei Stutzer's Verfahren. Die nach beiden Untersuchungsmethoden erhaltenen Zahlen stimmen bei den meisten Futtermitteln überein; nur bei denjenigen vegetabilischen Stoffen, welche Alkaloide oder sonstige Stickstoffverbindungen von basischem Charakter (Amide und Säureamide) enthalten, wird nach der zuletzt erwähnten Methode eine geringe Menge Stickstoff mehr ausgefällt als nach Stutzer (nach Untersuchungen des Referenten höchstens 0,2 % N.).

Zur Bestimmung des verdaulichen Proteïns wird die von Stutzer eingeführte, von Kühn und Kellner verbesserte Methode der Verdauung durch sauren Magensaft angewandt.

Die Bereitung der Verdauungsflüssigkeit geschieht nach folgender Vorschrift:

Die Schleimhaut von 10 Schweinemagen wird mit der Scheere in feine Streifen zerschnitten, mit 49 Liter Wasser und 1 Liter 12½ %-iger Salzsäure übergossen und unter öfterem Umschütteln 2—3 Tage im kühlen Raume digerirt. Die Flüssigkeit wird hierauf durch ein Flanellsäckchen abgegossen und schliesslich durch ein doppeltes Faltenfilter filtrirt. Zur Konservirung fügt man der Verdauungsflüssigkeit ½ % Chloroform hinzu und bewahrt sie in verschlossenen Gefässen im Dunkeln auf.

Zur Verdauung werden 2 g der zu untersuchenden Substanz mit 500 ccm Verdauungsflüssigkeit übergossen und in einem Wasserbade (oder Brutschrank) auf 37—38° erwärmt. Nach ca. 12 Stunden werden 10 ccm einer 12½ %-igen Salzsäure zugesetzt, ebenso nach 24 Stunden und 36 Stunden, sodass der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäure nach dieser Zeit 1 % beträgt. Nach weiteren 12 Stunden filtrirt man die Verdauungsflüssigkeit von der nicht gelösten Substanz ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether und bestimmt den Gehalt an unverdautem Stickstoff, indem man die Substanz sammt Filter (dessen Stickstoffgehalt bekannt sein muss) mit 30 ccm Schwefelsäure nach Kjeldahl verbrennt[1]).

Neuerdings hat Wedemeyer[2]) ein Verfahren mitgetheilt, bei welchem der Magensaft durch käufliches Pepsin ersetzt wird. Das

[1]) Es ist auch gestattet, die Hälfte der in Anwendung kommenden Salzsäure bei Beginn der Verdauung, die andere Hälfte nach 24 Stunden hinzuzugeben. Während der Verdauung ist häufig umzurühren und die Verdauungsflüssigkeit durch Bedecken des Gefässes vor Verdunstung zu schützen.

[2]) Vers.-Stat. 1899, S. 375 u. ff.

Pepsin muss der Forderung des deutschen Arzneibuches III entsprechen, welche lautet, wie folgt: „Von einem Ei, welches 10 Minuten im kochenden Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweis durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zertheilten Eiweisses werden mit 100 ccm warmem Wasser von 50° und 10 Tropfen Salzsäure (25 %) gemischt und dann 0,1 g Pepsin hinzugefügt. Wird dann das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln eine Stunde bei 45° stehen gelassen, so muss das Eiweisss bis auf wenige weissgelbliche Häutchen verschwunden sein.“ Löst sich das Pepsin in 0,5 %-iger Salzsäure nicht ganz klar auf, so ist zu filtriren.

Zur Ausführung der Verdauung giebt Wedemeyer folgende Vorschrift:

„2 g des Futtermittels werden in einem Becherglase mit 490 ccm einer klaren Lösung übergossen, welche 1 g Pepsin und 10 ccm 25 %-ige Salzsäure enthält. Das Glas wird mit einer Platte bedeckt und bei 37—40° unter häufigem Umrühren 48 Stunden digerirt. Nach 24 Stunden werden dann nochmals 10 ccm 25 %-ige Salzsäure hinzugefügt und dadurch der Salzsäuregehalt auf 1 % gebracht. Nach Beendigung der Verdauung wird die ungelöste Substanz auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt und mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und darauf mit Alkohol, zuletzt mit Aether erschöpfend ausgewaschen. Die ungelöste Substanz zusammen mit dem Filter dient dann zur Stickstoffbestimmung.“

Einige Futtermittel, wie die Rückstände der Umbelliferensamen (Kümmel, Anis, Koriander, Fenchel) müssen längere Zeit (84 Stunden) mit Magensaft oder Pepsinlösung digerirt werden[1]).

Die Bestimmung der Rohfaser wird nach einer von Henneberg und Stohmann angegebenen Vorschrift (Weender-Methode) wie folgt ausgeführt.

3,4 g Substanz (entsp. ca. 3 g Trockensubstanz) werden in einer Porzellanschale (sog. Rohfaserschale, bei welcher das Niveau von 200 ccm Flüssigkeit durch eine eingebrannte Marke angegeben ist) mit 50 ccm 5 %-iger Schwefelsäure und 150 ccm Wasser unter Ersatz des verdunstenden Wassers $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Darauf lässt man absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit in ein Becherglas und kocht den Rückstand $^1/_4$ Stunde lang mit destillirtem Wasser, giesst nach dem Absetzen in dasselbe Becherglas ab und wiederholt das Verfahren noch einmal. Die im Becherglas gesammelte Flüssigkeit überlässt man zur Sedimentirung mitgerissener Rohfasertheilchen einige Zeit der Ruhe; darauf hebert man den grössten Theil derselben ab, ohne den Bodensatz

[1]) Vers.-Stat. 1894, Bd. 44, S. 188 u. ff.

aufzurühren, und giesst den Rest zusammen mit dem Inhalt der Porzellanschale durch ein Filter. Der Filterrückstand wird durch Aufgiessen von heissem Wasser flüchtig ausgewaschen und sodann mit 200 ccm 1¼ %-iger Kalilauge in die Schale zurückgespült; darauf wird wieder ½ Stunde und zweimal mit Wasser je ¼ Stunde gekocht, das Ungelöste quantitativ auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpfend ausgewaschen, getrocknet und im verschlossenen Wägegläschen sofort gewogen. Die so erhaltene „Rohfaser" ist nicht völlig reine Cellulose, sondern enthält mehr oder weniger grosse Mengen von Aschebestandtheilen, „Rohproteïn" und Pentosanen, welche bei genaueren Untersuchungen gesondert bestimmt und in Abzug gebracht werden müssen.

Für die Bestimmung der Rohfaser in den Umbelliferensamenrückständen nach der Weender Methode ist nach den Untersuchungen von Uhlitzsch eine vorherige gründliche Entfettung unbedingt erforderlich.

Ein Verfahren der Rohfaserbestimmung, welches weit rascher zum Ziele führt als die Weender-Methode, ist von Gabriel[1]) beschrieben worden. Derselbe vereinigt zwei von Lange und Hönig angegebene Rohfaserbestimmungsmethoden, indem er 2 g Substanz mit 60 ccm Glycerinkalilauge (33 g Aetzkali in 1 Liter Glycerin gelöst) in einem Erlenmeyerkolben bis auf 180° erhitzt, auf 140° abkühlen lässt, den Inhalt des Kolbens in eine Schale mit 200 ccm siedenden Wassers giesst, nach Umrühren und Absitzen des Niederschlags die Flüssigkeit durch einen mit Leinwand überspannten Heber abzieht und den Niederschlag zweimal mit 200 ccm Wasser, zuletzt unter Zusatz von 5 ccm 25 %-iger Salzsäure aufkocht. Darauf wird derselbe auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Sowohl die nach der Weender-Methode, wie die nach dem Gabriel'schen Verfahren dargestellte Rohfaser ist nicht reine Cellulose, sondern enthält neben Asche- und stickstoffhaltigen Bestandtheilen eine gewisse Menge von Pentosanen.

Vor einiger Zeit ist jedoch von König eine weitere Methode der Rohfaserbestimmung ausgearbeitet worden, welche eine pentosanfreie Rohfaser liefern soll. Dieselbe wird wie folgt beschrieben[2]).

Je 3 g lufttrockene (d. h. 5—14 % Wasser enthaltende) Substanz werden in eine trockene Porzellanschale von 500 ccm Inhalt gebracht, mit 200 ccm Glycerin von 1,230 spec. Gew., welches 20 g koncentrirte Schwefelsäure pro 1 Liter enthält, vermischt, die Schale in einen Dampf-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 16, S. 270.

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1898, S. 3 u. f.

topf gestellt und genau 1 Stunde bei 137° erhitzt. Darauf lässt man auf 80—100° erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt mit 200 bis 250 ccm siedend heissen Wassers und filtrirt heiss durch ein Asbestfilter unter Anwendung einer Wasserstrahlpumpe. Sodann wäscht man den Filterrückstand mit 300—400 ccm heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Aether, bringt ihn mit dem Asbest in einen Platintiegel, trocknet und wägt. Endlich wird die Rohfaser vollständig verascht und der Tiegel wieder gewogen. Die Differenz zwischen beiden Wägungen giebt die Menge der aschefreien Rohfaser an.

Fig. 78.

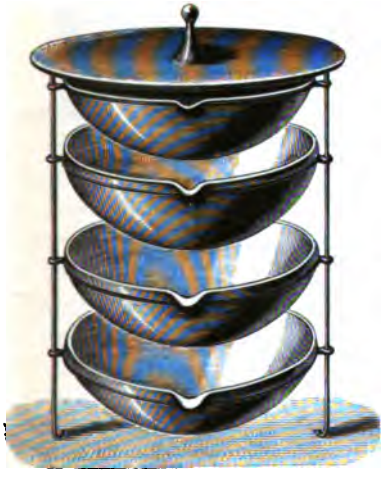


Fig. 79

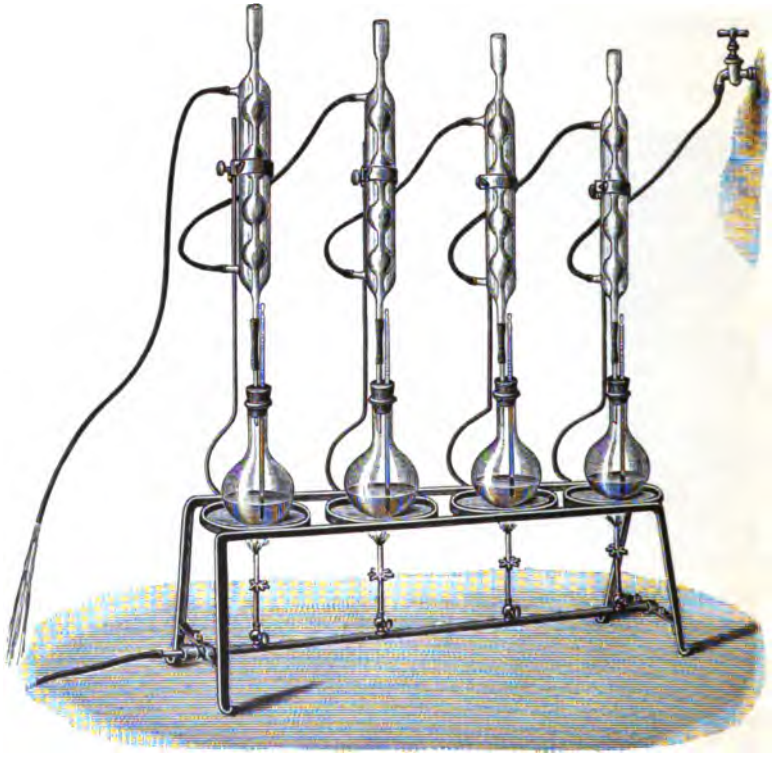
Um mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen zu können, bedient sich König der durch die nebenstehende Figur veranschaulichten Anordnung. Das Gestell passt in einen Dampftopf von ca. 25 cm Höhe und 20 cm lichter Weite. Um zu verhindern, dass das am Deckel des Dampftopfes kondensirte Wasser in die obere Schale tropft und die Koncentration des Glycerins fehlerhaft beeinflusst, ist dieselbe mit einem schwach gewölbten Deckel zu bedecken.

Zur schnellen Filtration dient die durch Fig. 79 dargestellte Vorrichtung.

In den Trichter giebt man einen Porzellanteller von ca. 65 mm Durchmesser mit ziemlich weiten Löchern und schüttelt auf denselben unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe feinfaserigen, in Wasser suspendirten Asbest gleichmässig so viel und so lange, bis sich ein klar filtrirendes Filter gebildet hat, wozu nur eine verhältnissmässig dünne Lage von Asbest erforderlich ist.

Steht ein Dampftopf nicht zur Verfügung, so erhitzt man 3 g der Substanz mit 200 ccm der Glycerinschwefelsäure in einem Glaskolben von etwa 600 ccm Inhalt am Rückflusskühler zum Sieden und lässt genau 1 Stunde kochen. Sobald die Flüssigkeit überzuschäumen droht, schwenkt man einige Male um. Nach dem Kochen lässt man auf 80 bis 100° erkalten und verfährt im Uebrigen, wie oben angegeben wurde.

Fig. 80.



In der obenstehenden Zeichnung ist der Apparat dargestellt, welcher von König zur gleichzeitigen Ausführung von 4 Bestimmungen ohne Anwendung eines Dampftopfes benutzt wird. Die Verbindung des Glasröhrchens im Propfen des Kolbens mit dem Kühler ist durch Gummischlauch so herzustellen, dass der Kolben bequem umgeschwenkt werden kann.

Zur Aschebestimmung werden 5—10 g des Futtermittels in einer Platinschale über einer kleinen Flamme erhitzt, bis entweder Verbrennung oder wie bei Stoffen, welche leicht schmelzende Salze ent-

halten, eine völlige Verkohlung erreicht ist. Im letzteren Falle laugt man die durch einen Salzüberzug vor weiterer Verbrennung geschützte Kohle mit Wasser aus, trocknet und verbrennt sie sodann vollständig. Darauf spült man den wässerigen Auszug wieder in die Schale, dampft über dem Wasserbad ein, trocknet und wägt.

Die Veraschung schwer verbrennlicher Futterstoffe geht in der Regel besser von statten, wenn man die Flamme nach dem Verkohlen entfernt und den Inhalt der Schale erkalten lässt. Die fein vertheilte Kohle zieht alsdann Sauerstoff an und verbrennt bei wiederholtem Erhitzen um so leichter. Gegen Ende des Processes vergrössert man die Flamme zum Weissbrennen der Asche.

Die erhaltene Asche (Rohasche) enthält neben den Mineralstoffen des Pflanzenkörpers stets etwas Kohle, vielfach auch Sand und bei denjenigen Futterstoffen, welche eine an organische Säuren gebundene Basis enthalten, auch etwas Kohlensäure.

Um die von Kohle, Sand und Kohlensäure freie Reinasche zu ermitteln, spült man die Asche mit destillirtem Wasser in ein Erlenmeyer-Kölbchen und bestimmt zunächst die Kohlensäure, wie Seite 420 (Düngemittel) angegeben. Darauf verdünnt man mit Wasser, kocht 10 Minuten mit Salzsäure, sammelt den Rückstand auf einem gewogenen Filter und wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, trocknet und wägt Kohle + Sand. Schliesslich wird das Filter mit Inhalt verascht und hierdurch der Sandgehalt festgestellt. Rohasche — (Kohle + Sand + Kohlensäure) = Reinasche.

Die Rückstände von Hanfsamen, sowie die aus Gerste, Hafer, Reis hergestellten Futtermittel enthalten unter ihren Aschebestandtheilen stets eine gewisse Menge Kieselsäure, die nicht auf eine Beimengung von Sand zurückzuführen ist.

Soll in solchen Futtermitteln der Sandgehalt bestimmt werden, so wird die Asche wie oben mit Salzsäure gekocht, der unlösliche Rückstand ausgewaschen, geglüht, darauf mit koncentrirter Sodalösung (100 Th. Wasser + 25 Th. wasserfreiem Natriumkarbonat) gekocht, der Rückstand wieder filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen, geglüht und als Sand gewogen.

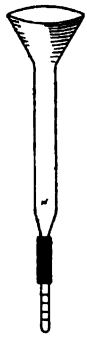
Eine Methode der Sandbestimmung, welche bei der Vorprüfung der Futtermittel auf Sandgehalt häufig Anwendung findet, aber nur annähernd genaue Resultate liefert, ist von Emmerling mitgetheilt worden.

Einen steilen Glastrichter von nebenstehender Form, welcher mittels Gummischlauch mit einer kalibrirten Messröhre verbunden wird[1]), füllt man bis nahe zum Konus mit einer koncentrirten Lösung von Zink-

[1]) Der Apparat wird vom Glasbläser Oskar Bock in Kiel geliefert.

vitriol (1 kg des krystallisirten Salzes auf 725 g Wasser), der Konus wird hierauf durch vorsichtiges Aufschichten mit Wasser gefüllt. Darauf bringt man 20 g des Futterstoffes in den Konus und rührt so lange um, als man Sandkörner in der Zinksalzlösung herabsinken sieht, zuletzt ist auch die Grenzzone noch durchzurühren. Sobald sich der Sand in dem Messröhrchen gesetzt hat, liest man ab (1 Theilstrich = 0,2 g entspricht 1 % Sand). Oelkuchen, bei welchen man ein Festhaften des Sandes annehmen kann, weicht man zweckmässig vor der Prüfung durch Kochen mit Wasser auf.

Fig. 81.



Sollen sämmtliche Bestandtheile einer Pflanzenasche ermittelt werden, so benutzt man für die Bestimmung der Basen den salzsauren Auszug der Rohasche. Zunächst wird durch zweimaliges Eindampfen die Kieselsäure abgeschieden, darauf mit salzsäurehaltigem Wasser der Rückstand wieder gelöst und die Lösung auf 500 ccm aufgefüllt. 200 ccm der Lösung werden mit Ammoniak versetzt, bis dieselbe nur noch schwach sauer reagirt, darauf eine Lösung von Ammoniumacetat hinzugefügt und erwärmt. Der ausgeschiedene Niederschlag von $Fe_2(PO_4)_2$ wird abfiltrirt, geglüht und gewogen. Die Hälfte des Niederschlags wird als Eisenoxyd berechnet.

Aus dem schwach erhitzten essigsauren Filtrat fällt man mit oxalsaurem Ammoniak den Kalk.

Das Filtrat vom Kalkniederschlag wird mit etwas phosporsaurem Natrium versetzt, auf ca. 100 ccm eingedampft, Ammoniak im Ueberschuss hinzugegeben, der entstandene Niederschlag nach ca. 12 Stunden abfiltrirt und wie üblich als pyrophosphorsaure Magnesia zur Wägung gebracht. Ist Mangan zugegen, so wird dasselbe aus der schwach essigsauren Lösung durch Zusatz von unterchlorigsaurem Natrium ausgefällt, der braunschwarze Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, in warmer Salzsäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft, die Manganlösung mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Ammon übersättigt. Nachdem die Flüssigkeit ca. 12 Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, wird der Niederschlag abfiltrirt, bis zum konstanten Gewicht geglüht und als Mn_3O_4 gewogen.

Zur Bestimmung des Kalis und des Natrons sowie der Schwefelsäure werden 100 ccm der chlorwasserstoffsauren Lösung der Asche mit einer heissen Lösung von Chlorbaryum versetzt, um die Schwefelsäure abzuscheiden.

Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum wird mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat versetzt, die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze bei möglichst niederer Temperatur verjagt, der Rückstand mit Wasser aufge-

nommen, etwas Oxalsäure hinzugegeben, wieder eingedampft und vorsichtig und anhaltend geglüht, bis die freie Oxalsäure verjagt und die Oxalate in Karbonate verwandelt sind. Der Glührückstand wird mit Wasser erschöpft, die erhaltene Lösung noch einmal mit Oxalsäure eingedampft und der Rückstand geglüht; endlich wird wieder mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit wenig Salzsäure eingedampft und der aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehende Rückstand gewogen. Nachdem derselbe dann in Wasser gelöst und, wenn nöthig, die Lösung filtrirt worden ist, wird mit Platinchlorid das Kalium ausgefällt und bestimmt, wie unter Düngemittel, S. 410, angegeben wurde.

Die Phosphorsäure wird aus der kieselsäurefreien Lösung der Pflanzenasche durch Molybdänsäure ausgefällt und nach der unter „Düngemittel" angegebenen Vorschrift bestimmt.

Sollen Pflanzentheile, welche durch Abwässer oder Hüttenrauch beschädigt sind, auf Schwefelsäure, sowie auf Kupfer, Blei, Zink und Arsen geprüft werden, so empfiehlt es sich, dieselben durch Eintragen in ein schmelzendes Gemisch von 6 g reinem Aetzkali und 3 g Kalisalpeter einzuäschern. Die Schmelze wird darauf in Salzsäure gelöst, die Lösung von Kieselsäure befreit und nach den Vorschriften der anorganischen Analyse auf pflanzenschädliche Stoffe untersucht.

Die stickstofffreien Extraktstoffe der Futtermittel werden in der Regel nicht direkt analytisch bestimmt, sondern berechnet, indem man die Summe von Wasser, Protein, Fett, Asche, Rohfaser von 100 abzieht und den Rest als stickstofffreie Extraktstoffe bezeichnet.

Von den letzteren sind besonders wichtig die Zuckerarten, die Stärke und Dextrine. Daneben finden sich im Pflanzenkörper noch Gummi, Schleim, organische Säuren, Pektin, Bitterstoffe, Farbstoffe etc. Endlich ist von B. Tollens auf das Vorkommen von Pentosanen hingewiesen worden, für welche derselbe auch (die weiter unten angeführten) Bestimmungsmethoden angegeben hat.

Sollen Zucker-, Stärke- und Dextringehalt der Futtermittel bestimmt werden, so verfährt man wie folgt:

5—20 g des Untersuchungsmaterials werden zunächst dreimal mit kaltem und dreimal mit 200 ccm heissem Wasser (stärkehaltige Stoffe 6 mal nur mit kaltem Wasser) extrahirt, der wässrige Extrakt mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe filtrirt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Die Extraktion muss thunlichst rasch (im Sommer jedenfalls innerhalb 24 Stunden) zu Ende geführt werden, um eine Zersetzung des Extrakts durch Schimmelbildung oder Gärung zu vermeiden.

Von dem erhaltenen Extrakt, welcher auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt wird (1000—1200 ccm), werden zur Bestimmung des Dextrins 200—500 ccm in einer Schale bis auf etwa 20 ccm eingeengt,

mit 200 ccm Alkohol (95 Vol.-Proc.) unter fortwährendem Umrühren allmählich vermischt, nach dem Absitzen des ausgeschiedenen dextrinhaltigen Niederschlages die alkoholische Lösung durch ein Filter abgegossen, der Rückstand in der Schale unter Reiben mit einem Pistill wiederholt mit 92%-igem Alkohol ausgewaschen und die Waschflüssigkeiten mit dem ersten Filtrat vereinigt. Darauf wird die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in ca. 10 ccm heissem Wasser gelöst und abermals durch 100 ccm Alkohol wie oben ausgefällt und ausgewaschen; ebenso verfährt man mit den ausgeschiedenen dextrinhaltigen Niederschlägen, nachdem man dieselben in heissem Wasser gelöst und die Lösung auf ca. 10 ccm eingedampft hat.

Die alkoholischen Filtrate enthalten die Zuckerarten, deren Bestimmung weiter unter angedeutet ist. Die dextrinhaltigen Niederschläge werden in 200 ccm heissem Wasser gelöst und 3 Proben der Lösung mit 20 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 am Rückflusskühler 1, 2 und 3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf kühlt man rasch ab, setzt Natronlauge bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion hinzu, verdünnt, bis die Lösung höchstens 1% Dextrose enthält, und verwendet 25 ccm dieser Lösung zur gewichtsanalytischen Bestimmung nach Meissl-Allihn (siehe unter „Spiritus"). Von den erhaltenen drei Resultaten wird das höchste als das richtige betrachtet; durch Multiplikation der gefundenen Dextrosemenge mit 0,90 erhält man die vorhandene Menge Dextrin.

Um in dem alkoholischen Extrakt den Zuckergehalt zu ermitteln (wenn keine Dextrine vorhanden sind, verwendet man direkt den wässrigen Auszug), verdampft man den Alkohol, löst den Rückstand in so viel Wasser, dass die Lösung wenn möglich nicht weniger als 0,245 g, keinesfalls aber mehr als 1% Zucker enthält, und ermittelt den Zuckergehalt entweder maassanalytisch oder nach der Gewichtsanalyse. Die betreffenden Untersuchungsmethoden, ebenso die Bestimmung der Stärke sind an anderen Stellen dieses Werkes ausführlich beschrieben worden (Bier, Spiritus etc.) und soll daher nur auf diese Artikel verwiesen werden.

Die Bestimmung der Pentosane. Unter Pentosanen werden bei der Futtermittelanalyse alle diejenigen Substanzen zusammengefasst, welche bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern. Die Bestimmungsmethoden sind von B. Tollens mitgetheilt worden[1]). Von denselben soll hier nur das Phloroglucinverfahren, als das einfachere, beschrieben werden.

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 1893, Bd. 42, Seite 381, 398 und Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie i. d. R., Bd. 44, S. 460.

2—5 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 100 ccm Salzsäure von 1,06 spec. Gew. in einem Kolben von ca. 300 ccm Inhalt über einem Bade von Rose'schen Metall (1 Th. Blei, 1 Th. Zinn, 1 Th. Wismuth) destillirt. Nachdem 30 ccm abdestillirt sind, werden mittels einer Hahnpipette 30 ccm derselben Salzsäure nachgefüllt, wieder destillirt und das Verfahren so lange fortgesetzt, bis das Destillat nahezu 400 ccm beträgt. Darauf fügt man doppelt so viel Phloroglucin puriss., gelöst in etwas Salzsäure vom spec. Gew. 1,06, hinzu, als Furfurol erwartet wird, füllt mit derselben Salzsäure auf 400 ccm auf, rührt um, lässt bis zum folgenden Tage stehen, filtrirt durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit 150 ccm Wasser, nimmt das Filter heraus und breitet es auf Filtrirpapier aus, um den grössten Theil des Wassers wegzunehmen, trocknet schliesslich ($3^1/_2$—4 Stunden) im Wassertrockenschrank und wägt.

Aus der Menge des Niederschlags berechnet Tollens die Menge von Furfurol, bei kleineren Mengen durch Division mit 1,82, bei grösseren durch Division mit 1,93.

$$(\text{Furfurol} - 0{,}0104) \times 1{,}88 = \text{Pentosan } (C_5 H_8 O_4)$$
$$(\text{Furfurol} - 0{,}0104) \times 2{,}13 = \text{Pentosen } (C_5 H_{10} O_5).$$

In Rapskuchen, namentlich in solchen, welche aus indischer Saat geschlagen sind, findet sich häufig myronsaures Kalium. Da letzteres durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Myrosins in Berührung mit Wasser giftiges Senföl liefert, ist unter Umständen eine Untersuchung der Rapskuchen auf die Ergiebigkeit an Senföl nothwendig. Dieselbe wird nach Förster wie folgt ausgeführt:

25 g des Kuchenmehles werden in einem Kolben mit 150 ccm Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von weissem Senf, angerührt. Der Kolben ist mit eingeschliffenem Stopfen versehen, in welchen 2 Glasröhren, einerseits zum Zuleiten von Wasserdampf in den Brei, andrerseits zum Ableiten der Dämpfe in einen luftdicht angeschlossenen Kühler, eingeschmolzen sind. Nach Verlauf einer halben Stunde wird Wasserdampf eingeleitet und das Destillat in einer mit dem Kühler luftdicht verbundenen Vorlage gesammelt, die 50 ccm alkoholisches Ammoniak enthält, mit welchem sich das Senföl zu schwer flüchtigem Thiosinamin verbindet.

Nachdem etwa 200 ccm überdestillirt sind, wird nach Abstellung des Kühlwasserzuflusses Alkoholdampf durch das Kühlrohr geleitet, bis dasselbe gründlich ausgespült ist. Nach 12 stündigem Stehen wird der vorher gut gemischte Inhalt der Vorlage in ein geräumiges Becherglas gebracht, zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von etwa 0,8 g frisch gefällten Quecksilberoxyds noch einige Minuten im Sieden erhalten, wo-

bei das Stossen durch fortwährendes Umrühren vermieden wird. Das zur Verwendung kommende Quecksilberoxyd wird in der Weise hergestellt, dass 25 ccm einer 4%-igen Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge versetzt und bis zum Kochen erhitzt werden; der Niederschlag gelangt mit der Fällungsflüssigkeit zur Verwendung.

Ehe die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, werden zur Lösung des überschüssigen Quecksilberoxyds und des gebildeten Oxydimercuriammoniumhydroxyds 25 ccm einer 4%-igen Cyankaliumlösung hinzugesetzt und die Flüssigkeit einige Minuten umgerührt.

Das entstandene Schwefelquecksilber wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100—110° getrocknet und gewogen.

Das Gewicht des Schwefelquecksilbers mit 0,4266 multiplicirt ergiebt die Menge des gebildeten Senföles.

Nach A. Schlicht, welcher ebenfalls eine Vorschrift zur Bestimmung des Senföles ausgearbeitet hat[1]), liefert das Förster'sche Verfahren zu niedrige Resultate.

Die Differenz ist jedoch zu unbedeutend, um für die Beurtheilung des betreffenden Materials in Betracht zu kommen.

II. Untersuchung von Grünfutter, Heu und Stroh.

Die Probenahme geschieht bei diesen Futtermitteln am besten beim Abladen des Fuders. Man entnimmt jeder zweiten Gabel eine Handvoll, zerkleinert die so erhaltene Probe auf einer Häcksellade, mischt sorgfältigst, breitet die Probe aus und entnimmt einen Theil derselben als Analysirprobe, wobei namentlich bei Heu darauf geachtet werden muss, dass auch die feinpulverigen, auf dem Boden liegenden Theile sorgfältig gesammelt werden.

Um das Grünfutter, event. auch Heu und Stroh, für die Analyse mahlen zu können, ist eine Vortrocknung erforderlich.

Dieselbe geschieht in der Weise, dass eine grössere abgewogene Menge (bis 2000 g) bei ca. 80° (soll die Verdaulichkeit bestimmt werden, so darf die Temperatur 50° nicht überschreiten) einige Zeit erhitzt wird, bis die Masse gleichmässig ausgetrocknet ist. Darauf lässt man mehrere Tage bezw. Wochen (bei grobstengligen Futtermitteln) an der Luft stehen, wägt die lufttrockene Substanz von neuem und bewahrt sie bis zur völligen Zerkleinerung in gut schliessenden Gefässen auf.

[1]) Land. Vers.-Stat. 41, S. 175.

Bei der Analyse des so vorgetrockneten Materiales, die im Uebrigen nach den unter I gegebenen Vorschriften ausgeführt wird, sind die erhaltenen Resultate selbstverständlich auf das ursprüngliche Gewicht umzurechnen.

III. Untersuchung von Rüben und Kartoffeln.

Die Probenahme und Vorbereitung erfolgt bei beiden Futtermitteln in gleicher Weise, indem man eine entsprechende Menge mittelgrosser Rüben oder Kartoffeln durch Abwaschen von Sand und Schmutz befreit, sorgfältig mit einem Tuche trocknet und ihr Gewicht bestimmt. Sodann werden die Früchte zerschnitten, die Scheiben auf einem Bindfaden angereiht und, wie unter II angegeben, getrocknet.

Die bei der Untersuchung dieser Stoffe in Betracht kommenden analytischen Operationen sind unter Abschnitt I oder an anderen Stellen dieses Werkes (Stärke-Rohmaterial) beschrieben worden.

IV. Untersuchung von Sauerfutter, Schlempen, Trebern etc.

Ein Theil der genannten Futterstoffe wird im Originalzustand, bezw. nach der Extraktion mit Wasser, zur Bestimmung der freien Säuren verwendet, welche durch Titration erfolgt; der Rest wird vorgetrocknet, gemahlen und in gewöhnlicher Weise untersucht.

Bei dünnflüssiger Schlempe ermittelt man das Litergewicht und berechnet die Analysenresultate auf Liter bezw. Hektoliter und auf Kilogramme.

Da nach Kellner's Untersuchungen Sauerfutter beträchtliche Mengen von Stickstoff verliert, wenn dasselbe ohne Vorsichtsmaassregeln vorgetrocknet wird, so befeuchtet man die zerschnittene Sauerfuttermasse vor dem Eintrocknen mit Salzsäure.

V. Untersuchung von Melassefutter.

Bei der Analyse der Melassefutterstoffe kommt vor Allem die Bestimmung des Zuckers in Betracht; ferner ist die Fettbestimmung an dieser Stelle besonders zu erwähnen, da dieselbe von der im 1. Abschnitt beschriebenen Methode etwas abweicht.

Die Zuckerbestimmung in den Melassefutterstoffen erfolgt am besten auf gewichtsanalytischem Wege.

25 g Melassefutter werden im Literkolben mit Wasser übergossen die Flüssigkeit häufig umgeschüttelt und nach 1 Stunde mit Wasser auf 1000 ccm gebracht. 100 ccm dieser Lösung erwärmt man in einem 250 ccm-Kolben. $^1/_2$ Stunde im kochenden Wasserbad mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-Salzsäure, setzt nach dem Abkühlen eine zur Neutralisation der Säure gerade ausreichende Menge von verdünnter Natron- oder Kalilauge zu, füllt mit Wasser auf und bestimmt in 50 ccm dieser Lösung den Invertzucker nach Meissl-Allihn, wie an anderer Stelle d. Buches (Bestimmung des Invertzuckers im Artikel „Spiritus") angegeben.

Die erhaltene Invertzuckermenge wird auf Rohrzucker berechnet. Unter der Annahme, dass die Melasse 48 % Zucker enthält, lässt sich aus der gefundenen Zuckermenge der Melassegehalt des Futtermittels berechnen.

Müller-Hildesheim hat für den Verband landw. Versuchsst. eine polarimetrische Zuckerbestimmung in den Melassefuttern vorgeschlagen.

Derselbe übergiesst 25 g Melassefuttermittel in einem Erlenmeyerkolben von ca. 300 ccm mit 250 ccm Wasser, schwenkt öfters um und filtrirt nach $^1/_4$ Stunde ab. Von dem Filtrat werden 100 ccm in einem Kölbchen mit einer Messerspitze von Tannin (0,015—0,020 g) versetzt; nach Durchschütteln hiermit werden zur völligen Klärung noch 10 ccm des üblichen Bleiessigs, 10 ccm einer 5%-igen Alaunlösung und ein Messerspitzchen voll Thonerdehydrat zugemischt, filtrirt und polarisirt.

Beträgt die Polarisation nach Ventzke-Scheibler 10,3°, so sind unter Berücksichtigung der Verdünnung 2,06° zu addiren.

12,36° Drehung entsprechen bei der oben angegebenen Koncentration der Zuckerlösung $12{,}36 \times 0{,}26048 = 3{,}22$ g Zucker in 100 ccm.

Die gesammte Flüssigkeitsmenge beträgt	250 ccm
Dazu Wasser aus Torfmelasse (mit 25 % Wasser)	6,3 -
	256,3 ccm.

In 256,3 ccm, also in 25 g Torfmelasse

$$\frac{256{,}3 \times 3{,}22}{100} = 8{,}25 \text{ g Zucker oder } 33\ \%.$$

Die Polarisation giebt jedoch unzuverlässige Resultate, wenn Invertzucker und andere Stoffe in der Melasse vorhanden sind, die das polarisirte Licht anders drehen als Rohrzucker.

Kürzlich ist von Neubauer für die Untersuchung der Melassefutterstoffe vorgeschlagen worden, den Melassegehalt mit Hilfe des specifischen Gewichts eines wässerigen Auszuges zu ermitteln[1]).

[1]) Landw. Versuchsst. 1898, S. 421 ff.

Um nach Neubauer den Gehalt eines Melassemischfutters an Melassetrockensubstanz zu ermitteln, bedient man sich der Formel:

$$Mx = M \cdot \frac{w(s-1) - aT}{M(1-T) - s}.$$

M ist das spec. Gew. der Melassetrockensubstanz = 1,69;

T[1]) das Gewicht der in 1 g Trockensubstanz des Aufsaugungsmateriales enthaltenen wasserlöslichen Stoffe, unter gewissen Voraussetzungen berechnet aus dem specifischen Gewicht ihrer Lösung;

a die zur Untersuchung verwandte Gewichtsmenge Trockensubstanz des Melassemischfutters;

w das Gewicht der in einer Melasselösung enthaltenen Wassermenge;

s das spec. Gew. des aus einem Melassemischfutter hergestellten wässerigen Auszuges bei 15° C.;

x das gesuchte Volumen der in einem Mischfutter enthaltenen Melassetrockensubstanz in ccm, also Mx das gesuchte Gewicht der Melassetrockensubstanz.

M und T sind Mittelwerthe, die aus einer grösseren Anzahl von Bestimmungen abgeleitet werden müssen; die Grössen w, s und a sind bei jeder einzelnen Untersuchung direkt zu bestimmen.

Das Verfahren soll durch ein Beispiel erläutert werden. Es sei der Melassegehalt einer Probe Melassetrockenschnitzel zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 3 g bei ca. 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ergebniss: 7,86 % Wasser, entsprechend 92,14 % Trockensubstanz (a).

In ein tarirtes, ca. 200 ccm fassendes Erlenmeyer'sches Kölbchen werden 10,00 g Substanz gebracht, darauf 100 ccm Wasser hinzugefügt, das Ganze gewogen, das Kölbchen gut verschlossen und unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach Verlauf dieser Zeit wird in ein 25 ccm fassendes Reischauer'sches Piknometer filtrirt, nach dem Temperiren auf 15° auf die Marke eingestellt und durch Wägung das spec. Gew. des Filtrats bestimmt. Man hat dann alle nothwendigen Daten.

Es wird vorausgesetzt, dass

$$M = 1{,}69 \text{ und } T = 0{,}046 \text{ ist.}$$

[1]) T wird nach der Formel $\frac{W}{A}(S-1)$ berechnet. Die Faktoren W, A, S haben für das Aufsaugungsmaterial dieselbe Bedeutung wie w, a und s für das Melassemischfutter und werden wie diese ermittelt.

Kölbchen + Wasser + 10 g Substanz wiegen . .	149,790 g
- leer	39,763 -
Gewicht des zugesetzten Wassers	100,027 -
- des in der Substanz enthaltenen Wassers	0,786 -
	100,813 g
Die angewandte Menge Trockensubstanz beträgt	9,214 g
Als spec. Gew. der Lösung wurde gefunden	1,0145 -

Setzt man diese Werthe in die Formel ein, so erhält man

$$Mx = 1{,}69 \times \frac{100{,}813\,(1{,}0145 - 1) - 9{,}214 \,.\, 0{,}046}{1{,}69 \times (1 - 0{,}046) - 1{,}0145} = 2{,}93 \text{ g.}$$

Es sind demnach in dem Melassemischfutter 29,3 % Melassetrockensubstanz enthalten[1]).

Die für verschiedene Aufsaugungsmaterialien bisher gefundenen Mittelwerthe von T und dem zugehörigen Produkt M (1 — T) sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Aufsaugungsmaterial	T	M (1 — T)
Getrocknete Diffusionsschnitzel . .	0,046	1,6123
Maiskeimkuchenmehl	0,031	1,6376
Palmkernkuchenmehl	0,039	1,6241
Torf	0,008	1,6765
Hirseschalen	0,024	1,6494
Getrocknete Biertreber	0,025	1,6478
- Brennereitreber . . .	0,022	1,6528
- Malzkeime	0,151	1,4348
Erdnussschalen	0,0256	1,6467

Die Fettbestimmung in den Melassemischfuttern wird nach Müller wie folgt ausgeführt:

2 g der gemahlenen Substanz werden in einem Goochtiegel durch Auftropfen von kaltem Wasser und Absaugen ausgesüsst, der Rückstand in üblicher Weise bei 95—100° im Wassertrockenschrank getrocknet und mit Aether extrahirt.

Mit Bezug auf den Stickstoffgehalt der Melasse sei bemerkt, dass derselbe nur zum allergeringsten Theil aus Proteïn besteht. Bei der Beurtheilung des Futterwerths eines Melassemischfutters ist hierauf besonderes Gewicht zu legen.

[1]) Bei den Untersuchungen, welche zur Controlle des Neubauer'schen Verfahrens an der Versuchsstation Möckern ausgeführt worden sind, hat sich herausgestellt, dass dasselbe richtige Werthe für die Melassetrockensubstanz in allen denjenigen Fällen liefert, in welchen ein einheitliches, nicht verdorbenes Material zur Aufsaugung der Melasse gedient hat.

Explosivstoffe.

Von

Oscar Guttmann in London.

Rohstoffe.

I. Kalisalpeter[1]).

a) Rohsalpeter.

Deutsche Methode. Man untersucht qualitativ auf kohlensaure Salze durch Versetzung einer koncentrirten Lösung mit Salzsäure. Auf schwefelsaure Salze durch Kochen der angesäuerten Lösung und Zusatz von Chlorbaryum. Auf Magnesia durch Versetzen einer Lösung mit Ammoniak, wobei auch Aluminium- oder Eisensalze gefällt werden. Auf Kalk durch Kaliumoxalat; auf Natrium durch Uebergiessen einer kleinen Menge mit Alkohol und Anzünden desselben.

Zur quantitativen Untersuchung nimmt man 320 g eines sorgfältig gezogenen Musters, übergiesst sie in einer Porzellanschale mit der doppelten Menge destillirten Wassers, erwärmt, kühlt, und filtrirt durch ein gewogenes und getrocknetes Filter in einem Heisswassertrichter. Man wäscht sodann mit heissem und kaltem Wasser so lange nach, bis ein Tropfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlässt, trocknet das Filter bei 100°, dampft das Filtrat auf ein Drittel ein und stellt es in kaltes Wasser, das man durch Salpeterrückstände oder andere Mittel unter 0° herabbringt. Man rührt während des Erkaltens mit einem Glasstabe, um die Bildung grosser Krystalle zu verhindern, und filtrirt nach konstanter Temperatur durch ein gewogenes und getrocknetes Filter, wäscht sodann den Salpeter auf dem Filter so lange aus, bis ein Tropfen keine Silberreaktion mehr giebt, und behandelt das Filtrat und Waschwasser noch zweimal wie früher. Das schliesslich zurückbleibende Filtrat wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft, umgeschmolzen und gewogen.

[1]) Vgl. auch Bd. I, S. 473.

Man erhält sodann vom ersten Filter das Gewicht der organischen und unlöslichen Beimengungen, Verpackungsmaterial, Sand, Erde, Kalk etc., von den drei nächsten die vorläufige Menge reinen Salpeters, von der zuletzt eingedampften Flüssigkeit das Gewicht des Restsalzes der ganzen Lösung, und schliesslich als Differenz den Feuchtigkeitsgehalt des Rohsalpeters.

Der im Restsalze noch enthaltene Salpeter wird in einem Porzellanmörser fein gerieben, in Mengen von 3 bis 4 g in einem Becherglase mit kaltem Wasser übergossen und mit Ueberchlorsäure versetzt. Die Menge der letzteren bestimmt man durch Lösen von 3 bis 4 g Kaliumkarbonat in kaltem Wasser und Zusatz von Ueberchlorsäure, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Das durch zweimalige Wägung gefundene Gewicht von Ueberchlorsäure giebt das Verhältniss für die Prüfung des Restsalzes an. Die beiden Proben werden auf einem Sandbade bis fast zur Trockne eingedampft, nach dem Erkalten mit dem 4—5fachen Volumen absoluten Alkohols übergossen, und während zwei Stunden wiederholt umgerührt. Das abgeschiedene überchlorsaure Kalium wird auf gewogenen und getrockneten Filtern so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis ein Tropfen keinen Rückstand auf Platinblech hinterlässt. Die Filter werden sodann wieder getrocknet und gewogen, und das Verfahren bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Das Mittel der zuletzt erhaltenen Gewichte ergiebt das Gewicht des überchlorsauren Kaliums, und daraus berechnet man das in der Probe enthaltene Kali, indem man zu dieser Reduktion das Verhältniss in Anwendung bringt, welches sich bei der vorhin angeführten Gegenprobe auf chlorsaures Kalium ergeben hat. 1 g kohlensaures Kalium giebt im Mittel 1,769 g trockenes überchlorsaures Kalium.

Die Salpetersäure in dem Restsalze wird gefunden, indem man zweimal 6 g abwiegt, mit je 3 g Kohle und 18 g gut getrocknetem Chlornatrium in einem Porzellanmörser innig vermengt, und dann in einem Tiegel zusammenschmilzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Dieser wird auf einem stark geheizten Sandbade abkühlen gelassen, die Masse sodann in ein Kochfläschchen gebracht, der im Tiegel befindliche Rest mit heissem Wasser nachgespült und das Fläschchen mit einem Pfropfen verschlossen, durch den ein Trichterrohr und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr gesteckt sind. Nach dem Abkühlen bis zur Zimmertemperatur wird das Fläschchen gewogen und zugleich ein Glas mit koncentrirter Salzsäure. Von dieser wird durch das Trichterrohr auf die Schmelze gegossen bis das Aufbrausen aufhört, und das Fläschchen sodann in warmes Wasser einige Minuten lang gestellt, um die Kohlensäure auszutreiben. Nach dem Erkalten werden Flasche und Salzsäureglas wieder gewogen, und aus dem durch ausgetriebene Kohlensäure entstandenen Ge-

wichtsverluste die Salpetersäure berechnet. 21,76 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 53,41 Theilen Salpetersäure. Für je 46,59 Gewichtstheile Kali und 53,41 Gewichtstheile Salpetersäure, welche nach dem vorhin beschriebenen Verfahren gefunden wurden, sind 100 Gewichtstheile Salpeter im Restsalze vorhanden, und diese werden zum Gewichte des durch Krystallisation bestimmten Salpeters hinzugefügt.

Französische Methode. Dem durch Zerbrechen der Krystalle und Waschen mit Wasser oder Mutterlauge auf 90 bis 94 % angereicherten Salpeter entnimmt man zwei Muster von je 400 g. Man übergiesst sie mit einem halben Liter Wasser, das vorher mit reinem Salpeter bei 12,5° gesättigt wurde, rührt 10 Minuten lang um, lässt absitzen und giesst auf ein Filter. Ebenso macht man eine zweite Waschung mit $^1/_4$ Liter gesättigten Wassers. Man muss an einem Orte mit konstanter Temperatur arbeiten, um Lösung oder Niederschlag von Salpeter zu verhindern. Nach dem Abtrocknen legt man das Filter vorsichtig auf ein doppeltes Blatt Löschpapier, unter welchem wasseranziehende Stoffe, wie Filterschnitzel, Kreide u. s. w. in einem flachen Gefässe ausgebreitet sind. Nach 24 Stunden kratzt man den Salpeter ab, trocknet ihn auf einem Sandbade und wägt ihn. Die Gewichtsdifferenz durch 4 getheilt, giebt den Procentgehalt an Verunreinigungen an, dem man noch 2 % hinzufügt, um damit die unlöslichen Stoffe und den von der gesättigten Salpeterlösung etwa zurückgebliebenen Salpeter in Rechnung zu bringen.

Die Methode ist langwierig und nicht genau.

b) Raffinirter Salpeter.

Reiner Salpeter soll in Deutschland nicht mehr als 0,010 %, in Frankreich 0,033 %, in England 0,005 % Chlornatrium enthalten. Um dies zu prüfen, werden einige g Salpeter unter Erwärmen aufgelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, wobei höchstens ein ganz schwaches Opalisiren entstehen darf. In Frankreich löst man 9,68 g Silbernitrat in einem Liter Wasser, und 1 ccm dieser Lösung entspricht sonach 0,0033 g Chlornatrium. Giesst man 1 ccm dieser Normallösung in eine Lösung von 10 g Salpeter, filtrirt und theilt in zwei Theile, und versetzt sodann den einen mit Kochsalzlösung, den anderen mit Silberlösung, so zeigt eine Trübung des ersten Theiles, dass mehr, und eine Trübung des anderen, dass weniger als 0,0033 g Kochsalz im Salpeter enthalten sind. Bei einem so geringen Grade von Chlornatrium ist anzunehmen, dass andere Verunreinigungen im gleichen Maasse abwesend sind, jedoch hat Major Hellich im Jahre 1894 gezeigt, dass unter Umständen nicht unbedeutende Mengen von Kaliumperchlorat im Salpeter enthalten sein können.

Man prüft qualitativ auf Schwefelsäure und kohlensaure Salze durch Chlorbaryum. Auf Kalk oder Magnesiasalze durch Versetzen einer ammoniakalisch gemachten Salpeterlösung mit Kaliumoxalat, beziehungsweise phosphorsaurem Natrium, und auf Natriumnitrat unter dem Löthrohre oder durch Uebergiessen und Anzünden mit Alkohol. Ferner kann man auf Verunreinigungen mikroskopisch prüfen, indem man aus einer gesättigten Lösung den Kalisalpeter auskrystallisiren lässt, die Mutterlauge einige Male eindampft und auskrystallisirt, und die letzte Mutterlauge unter dem Mikroskope betrachtet. Kalisalpeter zeigt die Gestalt von Prismen, Natriumsalpeter von Rhomboëdern, Chlorkalium und Chlornatrium Würfel mit Treppen.

Bei der quantitativen Analyse bestimmt man die Feuchtigkeit durch Erhitzen einer gewogenen Menge im Platintiegel bis zur beginnenden Schmelzung, Abkühlung im Exsikkator und Wägung der Differenz. Man löst ferner 100 g Salpeter in Wasser in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase, filtrirt durch ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wiegt den Rückstand, welcher sodann das sogenannte Unlösliche giebt. Den Chlorgehalt findet man durch Lösen von 10 g in heissem Wasser und Titriren mit $^1/_{10}$N.-Silberlösung, und Kaliumchromat als Indikator bis zum Erscheinen eines bleibend rothen Niederschlages. 1 ccm entspricht 0,00585 g Chlornatrium. Den Gehalt an reinem Salpeter bestimmt man ferner zur Kontrole mit dem Lunge'schen Gasvolumeter[1]).

Für die Bestimmung von Perchlorat sind durchaus einwandfreie Methoden bisher nicht bekannt gemacht worden[2]). Die im Kapitel Salpeter erwähnte Methode Selkmann's wird von ihm selbst für Kaliumnitrat als grosser Vorsicht bedürfend hingestellt. Mennicke[3]) glüht den Salpeter unter Zusatz von etwas Alkalihydrat oder -karbonat und bestimmt dann das Chlor, wodurch die Summe aller Chlorverbindungen erhalten wird. Sodann werden 5 g Salpeter und 10 g chlorfreier Zinkstaub mit 150 ccm einer 1%igen Essigsäurelösung eine halbe Stunde lang schwach gekocht und filtrirt. Das im Filtrate bestimmte Chlor ergiebt Chlorid und Chlorat, und schliesslich bestimmt man im Salpeter das Chlorid in der üblichen Weise, wonach man Chlorid, Chlorat und Perchlorat durch gesonderte Bestimmung gefunden hat. Carl Gilbert veröffentlicht eine Reihe von Methoden für Perchlorat, die er im Auftrage der Delegation der Vereinigten Salpeterproducenten geprüft hat[4]).

---

[1]) Bd. I, S. 279.
[2]) Vgl. Bd. I, S. 283 u. Bd. II, 434.
[3]) Landw. Versuchsst. 1898, S. 230.
[4]) Tübingen 1899, Franz Pietzcker.

Wenngleich diese Methoden in erster Linie für Chilisalpeter empfohlen werden, so sind sie doch auch für Kalisalpeter verwendbar. Eine analytische Methode, welche auch bei Gegenwart von Jodat anwendbar ist, wurde von Ahrens und Hett ausgearbeitet und wird gleichfalls von Gilbert empfohlen. 20 g der gehörig zerkleinerten und gesiebten Probe werden in einer flachen Platinschale von ca. 200 ccm Inhalt mit 2—3 ccm kaltgesättigter Sodalösung durchtränkt, etwa 1 g chlorfreies Mangansuperoxyd zugefügt und der Inhalt der Schale über kleiner Flamme eingetrocknet; dann wird das Gemisch zum Schmelzen gebracht, wobei man sich zweckmässig des bekannten Maste-Brenners bedient, der eine gleichmässige, gut regulirbare Erhitzung erlaubt. Die Schale wird nun bei aufgelegtem Deckel 15 Minuten lang so stark erhitzt, dass sie dunkle, aber sehr deutlich sichtbare Rothgluth zeigt; dann wird die Flamme entfernt und die erkaltete Schmelze mit ca. 100 ccm heissem Wasser übergossen, kurz bis zur Lösung erhitzt, das am Deckel Haftende mit heissem Wasser abgespritzt und der Inhalt in einen 250 ccm-Kolben gebracht; nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtrirt. 50 ccm (entsprechend 4 g Salpeter) des stets klaren Filtrats werden in ein Becherglas abpipettirt, mit 10—15 ccm HNO_3 (1,20 spec. Gew.) angesäuert und unter Umrühren 1 %ige Kaliumpermanganatlösung zugetröpfelt, bis die anfangs sofort verschwindende rothe Färbung eine Minute bestehen bleibt. Nach beendigter Oxydation wird Eisenalaun zugesetzt und nach Volhard titrirt. Andererseits werden 20 g der ursprünglichen Probe ebenfalls zu 250 ccm gelöst, filtrirt und in 50 ccm (= 4 g Salpeter) die Chloride bestimmt. Aus der Differenz der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung vor und nach dem Schmelzen wird das Perchlorat — als Kaliumperchlorat — berechnet.

II. Natronsalpeter[1]).

Die qualitative Prüfung ist dieselbe wie beim Kalirohsalpeter. Die quantitative Prüfung wird im Handel auf Grund von in Chili gezogenen Mustern vorgenommen, während die Ladung noch schwimmt. Es werden der Gehalt an Wasser, Chlornatrium, Chlorbaryum und unlöslichen Rückständen bestimmt und der Rest als Natriumnitrat betrachtet. Der Unterschied zwischen dem Procentgehalte an Natriumnitrat und dem Gesammtgewichte wird die Refraktion genannt. Natronsalpeter mit 4 % Refraktion soll sonach 96 % reines Natriumnitrat enthalten. Diese sehr oberflächliche Gehaltsbestimmung wird in den Fabriken

[1]) Vgl. Bd. I, S. 270 ff.

selbst durch exaktere Methoden ersetzt. Man bestimmt die Feuchtigkeit durch Trocknen von 10 g Natriumsalpeter bei 120° und Abkühlen im Exsikkator, oder durch Erwärmen von 10 g in einem Porzellantiegel über einer sehr kleinen Flamme bis zum beginnenden Schmelzen. Man bestimmt das Chlornatrium durch Titriren einer Lösung von 10 g mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator. Man bestimmt den unlöslichen Rückstand durch Filtriren einer Lösung von 100 g durch ein getrocknetes und gewogenes Filter und Wägen des getrockneten Rückstandes. Das Filtrat wird eingedampft und gekocht, und Baryumchloridlösung im Ueberschusse zugefügt. Nach erfolgtem Abfiltriren wird das erhaltene Baryumsulfat getrocknet und auf Natriumsulfat umgerechnet. Dies ergiebt den Gehalt des Salpeters an Sulfat. Schliesslich bestimmt man den Gehalt an reinem Natriumnitrat mit dem Lunge'schen Gasvolumeter[1]). In Frankreich verwendet man die Schlösing'sche Methode, die bekannt ist.

Guter Natronsalpeter zur Erzeugung von Salpetersäure soll mindestens 96 % reines Natriumnitrat und nicht mehr als 0,75 % Chlornatrium enthalten. Die Menge des zur Bildung von Salpetersäure verfügbaren Salpeters wird gefunden, indem man von der im Gasvolumeter erhaltenen Menge a für jedes Atom b von Chlornatrium ein Atom Salpeter abzieht, also:

$$a - \frac{b \times 85}{58,5} = a - (b \times 1,453).$$

Als Zusatz zu Explosivstoffen wird der Natronsalpeter wiederholt umkrystallisirt und soll dann nicht mehr als $^1/_{10000}$ Chlor enthalten. Die Prüfung erfolgt in derselben Weise wie beim Kalisalpeter.

III. Ammoniaksalpeter.

Dieser reagirt fast immer sauer. Man prüft qualitativ durch Erhitzen einer kleinen Menge, wobei Ammoniakgas abgegeben wird. Den Stickstoffgehalt bestimmt man im Lunge'schen Gasvolumeter, freie Säure durch Titriren mit Natronlauge. Eine rothe Farbe deutet auf Eisen, das in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

IV. Barytsalpeter.

Qualitativ erkennt man ihn an der grünen Flamme unter dem Löthrohre. Quantitativ prüft man ihn wie Kalisalpeter.

---

[1]) Bd. I, S. 279.

V. Schwefel[1]).

Man prüft auf Säure durch Kochen einer fein geriebenen Probe mit destillirtem Wasser und Eintauchen von Lackmuspapier. Saurer Schwefel muss wieder zerkleinert und gewaschen werden. In einem Porzellantiegel unter einer Glocke verbrannt, darf er keinen Rückstand (Erde und Oxyde) hinterlassen. In Frankreich darf Rohschwefel dritter Güte nicht mehr als 3 % Rückstand haben, in Grossbritannien darf raffinirter Schwefel nur 0,15 %, in Amerika 0,25 %, in Frankreich und der Schweiz gar keinen Rückstand haben.

Hellgelbe oder röthliche Farbe lässt auf Arsen schliessen, dessen Vorkommen nicht geduldet wird. Man prüft durch längeres Kochen mit Salpetersäure, Abgiessen der Flüssigkeit und Neutralisiren des Restes mit kohlensaurem Ammoniak, wonach Silbernitrat keinen gelben Niederschlag geben darf. Man kann auch den Schwefel mit wässerigem Ammoniak behandeln und sodann mit Salzsäure versetzen, wobei gelbes Schwefelarsen nicht ausfallen darf.

VI. Holzkohle.

Die Untersuchung beschränkt sich meist auf die physikalischen Eigenschaften. Gute Holzkohle hat einen tiefschwarzen, sammetartigen Bruch, darf polirtes Kupfer nicht ritzen und soll gut klingen. Braune Kohle erkennt man an der Farbe, zu stark gebrannte ist hart und klingt metallisch. Faulbaumholz hat einen dichten Bruch und rundes, braunes Mark, Weidenholz ein rundes schwarzes, Erlenholz ein dreieckiges und Haselholz ein kleines, rundes und schwarzes Mark. Falls eine quantitative Bestimmung erforderlich ist, so wird die Kohle in üblicher Weise zu Kohlensäure und Wasser in einem Rohre verbrannt, woraus sich Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen lassen. Die Differenz nach Abzug der Asche giebt den Stickstoff und Sauerstoff.

VII. Holzmehl.

Holzmehl wird als Zumischpulver zu Dynamit, seltener als Bestandtheil von Pulver verwendet. Es soll frei von Säure sein, und für gewöhnlich verlangt man einen solchen Feinheitsgrad, dass es durch

[1]) Vgl. Bd. I, S. 238.

ein Sieb von 12 Maschen auf den Linearcentimeter hindurchgeht. Man prüft auf die Verbrennlichkeit durch Mischen von 1 Theil Holzmehl mit 3 Theilen Kalisalpeter in einem Holzmörser und Verbrennen in einem leicht bedeckten Tiegel, wobei der Rückstand nicht mehr als 10 % betragen soll. Die Dauer der Verbrennung wird durch Einfüllen eines Theiles dieser Mischung in eine Metallrinne und Anzünden an einem Ende beobachtet.

Eine der besten europäischen Explosivstofffabriken stellt folgende Bedingungen an das Holzmehl. Es muss aus weissem, harzfreiem Holze hergestellt sein. Bei seiner Herstellung dürfen Chemikalien oder andere Reinigungs- und Bleichmittel nicht verwendet werden. Das Holzmehl muss frei von Verunreinigungen sein, und besondere Vorsicht getroffen werden, dass weder Nägel noch andere Metalltheile vorhanden sind. Der Feuchtigkeitsgehalt darf 5 % nicht überschreiten. Es muss durch ein Sieb von 20 Maschen auf den Linearcentimeter gehen, aber nicht mehr als ein Drittel davon durch ein solches von 40 Maschen auf den Linearcentimeter. Beim Trocknen darf das Holzmehl weder Säuredämpfen, noch zu starker Hitze ausgesetzt werden, damit keine Essig- oder andere Säure, oder sonst unerwünschte flüchtige Bestandtheile enthalten sind.

VIII. Salpetersäure[1]).

Von der zur Herstellung von Nitroglycerin, Schiessbaumwolle etc. verwendeten Salpetersäure verlangt man heutzutage, dass sie mindestens 94 % Monohydrat enthalte und nicht mehr als 1 % Untersalpetersäure, ferner frei von Chlor und Sulfaten sei. In sehr vielen Fabriken wird jedoch die Salpetersäure mit 96 % Monohydrat und nicht über 0,75 % Untersalpetersäure verwendet. Die englische Regierung berechnet die salpetrige Säure als HNO_2, wovon nicht mehr als 1,5 % gestattet sind[2]). Man prüft qualitativ auf Chlor, Sulfat und Eisen in der üblichen Weise. Salpetrige Säure ist stets vorhanden, wenn die Säure nicht rein weiss ist. Man untersucht quantitativ

[1]) Vgl. Bd. I, S. 285 ff.

[2]) Diese Berechnungsart ist allerdings insofern unrichtig, als in koncentrirter Salpetersäure keine salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure enthalten ist. Da aber die letztere bei der Mischung mit koncentrirter Schwefelsäure in gleiche Moleküle Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure übergeht und die so entstandene Salpetersäure wirksam für Nitrirungszwecke ist, so ist die englische Berechnungsart eigentlich ganz rationell, da sie nur das bei der Anwendung Unwirksame (als HNO_2) angiebt. G. L.

a) Auf Salpetersäuremonohydrat, indem man in einem Kolben von 100 ccm mit eingeriebenem Glasstöpsel etwas Wasser abwiegt, sodann 10 ccm Salpetersäure aus einer Pipette einfliessen lässt, abermals wiegt und bis zu 100 ccm auffüllt. Von der sorgfältig geschüttelten Mischung nimmt man 10 ccm und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung und Methylorange als Indikator. Genauere Resultate erzielt man, wenn man ungefähr 2 g wie oben angegeben, im Kolben abwiegt und das Ganze nach Verdünnen mit Wasser titrirt. Der Monohydratgehalt lässt sich auch bestimmen, indem man das spec. Gew. der Salpetersäure mit einem in der vierten Decimalstelle genauen Aräometer ermittelt, hierauf den Gehalt der Untersalpetersäure nach der in b) angegebenen Methode findet und diesen von dem Monohydratgehalte in Abzug bringt, welcher dem spec. Gew. der Säure nach der Tabelle von Lunge und Rey entspricht[1]). Bei reiner Säure ist diese Art der Bestimmung meistens genügend.

b) Auf salpetrige Säure (Untersalpetersäure). Die von Lunge angegebene Vorschrift ist nunmehr überall eingeführt. Man giebt in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen eine etwas kleinere als ungefähr nöthige Menge von $^1/_{10}$ N.-Permanganatlösung und lässt aus einer genauen Pipette 2 ccm Salpetersäure Tropfen für Tropfen unter fortwährendem Umschwenken einfliessen, wobei die Pipette knapp über der Chamäleonlösung zu halten ist. Man verdünnt hierauf mit Wasser und titrirt weiter mit Permanganat, bis die entstehende Rosafärbung mindestens eine Minute lang anhält. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleonlösung entspricht 0,0046 g Untersalpetersäure. Das gefundene Gewicht an Untersalpetersäure wird durch das spec. Gew. der Salpetersäure dividirt und mit 100 multiplicirt und ergiebt dann das Volumgewicht an Untersalpetersäure in Procenten Monohydrat.

IX. Schwefelsäure.

Diese muss mindestens 96 % Monohydrat enthalten, wird jedoch häufig mit 97 % verlangt. Sie soll frei von Eisen und anderen mineralischen Bestandtheilen sein und kein Arsen enthalten. Man prüft quantitativ durch Titriren einer gewogenen Menge mit $^1/_{10}$ N.-Sodalösung und Methylorange als Indikator. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine Mischung von 50 g Schwefelsäure mit 800 ccm destillirten Wassers darf kein gelber Niederschlag von Schwefelarsen entstehen.

[1]) Vgl. jedoch Bd. I, S. 286 ff.

X. Baumwolle.

Sie soll frei von Schalen, Samen und sonstigen fremden Bestandtheilen, sowie von kurzen Fasern und Staub sein. Rohbaumwolle soll in England nach 4stündiger Behandlung im Soxhletapparate mit 100 ccm Aether nicht mehr als 1,1 % Fett und im Luftbade bei 100° getrocknet nicht mehr als 8 % Feuchtigkeit enthalten. Gut gereinigte Baumwolle darf nicht alkalisch reagiren und soll in destillirtem Wasser binnen zwei Minuten zu Boden sinken, ferner nur Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigen. Im Augenblicke der Nitrirung soll die Baumwolle nicht mehr als 0,5 % Feuchtigkeit enthalten.

XI. Glycerin.

Es soll ein spec. Gew. von mindestens 1,262 besitzen und muss frei von Kalk, Schwefelsäure, Chlor, Arsenik, Zucker und sonstigen Verunreinigungen sein. Es soll transparent und nur sehr leicht gefärbt sein und darf keine freie Säure enthalten, ausser Spuren von Fettsäure. Auf der Hand verrieben soll es keinen unangenehmen Geruch, höchstens einen solchen von Karamel zeigen. Mit einer 10 %-igen Lösung von Silbernitrat zu gleichen Theilen gemischt, soll es nach 10 Minuten keine schwarze Trübung geben. Mit 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure nitrirt, muss das daraus erzeugte Nitroglycerin sich nach 10 Minuten glatt und ohne Flocken scheiden lassen. Wird das so erzeugte Nitroglycerin in Wasser gegossen, so darf es sich nicht milchig trüben und muss alsbald nach dem Waschen klar werden. Man prüft auf das spec. Gew. in einem Sprengel'schen Rohre, ferner qualitativ auf Chlor durch Silbernitrat, auf Schwefelsäure durch Chlorbaryum, auf Kalk durch oxalsaures Ammon, auf Fettsäure durch die vorhin beschriebene Silberprobe. Die organischen und unorganischen Rückstände werden gefunden, indem man 25 g Glycerin in einer Platinschale auf dem Wasserbade oder Sandbade unter 160° langsam verdampft, bis der Rückstand ziemlich dick geworden ist, dann endgiltig in einem Luftbade bei 160° zur Trockne verdampft, wobei man jedoch nach Schalkvijk wiederholt etwas Wasser in den Rückstand spritzt, um Verdicken zu verhindern. Nach Verdampfung zur Trockne kühlt man im Exsikkator und wiegt den Rückstand, welcher die Summe der organischen und unorganischen Verunreinigungen ergiebt. Hierauf verascht man den Rückstand durch Glühen der Platinschale und wägt nach abermaligem Abkühlen im Exsikkator; die Asche ist nun die Menge

der unorganischen, und die Gewichtsdifferenz die der organischen Verunreinigungen. Erstere sollen nicht mehr als 0,25 % und letztere nicht mehr als 0,10 % betragen. Zur Nitrirung giebt man die Mischsäure in ein Becherglas, das man mit der Hand in einen Eimer kalten Wassers eintaucht und stetig herumschwenkt, während man das Glycerin langsam einlaufen lässt. Nach beendigter Nitrirung giebt man das Gemisch in einen Scheidetrichter und lässt das abgeschiedene Nitroglycerin, sowie die Abfallsäure in langen Büretten $^1/_2$ Stunde lang stehen. Multiplicirt man die Anzahl der ccm Nitroglycerin mit dem spec. Gew. von 1,600, so erhält man das Gewicht des gebildeten Nitroglycerins, das mindestens 200 % des Glycerins betragen soll.

XII. Benzol[1]).

Man verlangt gewöhnlich 90 %-iges Benzol. Man prüft in der in Lunge „Steinkohlentheer" angegebenen Destillationsprobe, nämlich durch Destilliren von 100 ccm Benzol und Kondensiren im Rückflusskühler. Die bei der Temperatur von 100° erhaltene Anzahl von ccm ergiebt den Procentgehalt an Benzol. Man prüft ferner auf die Nitrirfähigkeit, indem man den von Lunge angegebenen Nitrirkolben verwendet. Dieser hat einen Inhalt von 500 ccm und einen aufgesetzten Tropftrichter *a* nebst einer langen Röhre *b*. Man giebt 100 g Benzol in den Kolben und lässt eine abgekühlte Mischung von 150 g Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. und 180—200 g Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. tropfenweise einlaufen, wobei der Kolben unter Wasser gehalten und fortwährend geschüttelt wird. Nach beendigter Nitrirung wird der Kolben 1—2 Stunden lang gelinde erwärmt, wobei das Rohr *b* durch einen Rückflusskühler ersetzt wird. Das Ganze wird sodann in einem Scheidetrichter abgeschieden, die Säure mit einem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und das noch etwa abgesonderte Oel dem Nitrobenzol zugesetzt. Das Nitrobenzol wird 3 mal mit dem gleichen Volumen Wasser, 1 mal mit sehr verdünnter Natronlauge und noch 1 mal mit Wasser gewaschen und jedes Mal im Scheidetrichter getrennt. Es wird sodann in einem Fraktionirkolben bei 150° destillirt und der Rückstand noch 1 mal mit einem Ueberschusse von Säuregemisch nitrirt. Was dann übrig bleibt, kann als nicht nitrirbar angesehen werden. Nach der Theorie sollen 100 Theile Benzol 157,6 Theile Nitrobenzol ergeben.

[1]) Genauere Prüfung der unter No. 12 bis 16 angeführten Substanzen in dem Abschnitte „Steinkohlentheer" dieses Bandes.

XIII. Toluol.

Die Untersuchung ist im Allgemeinen dieselbe wie beim Benzol. Nach Häussermann soll es innerhalb eines Grades überdestilliren und mit dem gleichen Volumen koncentrirter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt keine Färbung zeigen. Wenn man ferner 10 ccm Salpetersäure von 1,44 spec. Gew. mit 90 ccm Toluol in einem hohen, mit Glasstöpsel versehenen Cylinder einige Minuten lang heftig schüttelt, so darf sich die Salpetersäure nur roth färben, muss aber völlig klar und durchsichtig bleiben, nicht grünlich schwarz und dick werden. Eine Nitrirungsprobe ist nur dann nöthig, wenn das Toluol nicht nitrirbaren Kohlenwasserstoff enthält, in welchem Falle eine grössere Menge Toluol zu nitriren ist, da die Menge der Verunreinigungen gewöhnlich gering ist.

XIV. Naphtalin.

Kommt im Handel fast chemisch rein vor; eine Untersuchung wird deshalb gewöhnlich überflüssig.

XV. Phenol (Karbolsäure).

Kommt gleichfalls im Handel fast ganz rein vor, nur manchmal röthlich gefärbt. Die Ursache dieser Färbung ist noch nicht vollständig aufgeklärt, beeinträchtigt aber die Verwendung für Explosivstoffe nicht. Man bestimmt den Wassergehalt durch Schütteln mit dem fünffachen Gewichte feingeschlemmten Bleioxyds und Trocknen bei 70—80° bis zur Gewichtskonstanz. Die Bestimmung des Phenolgehaltes erfolgt am besten nach der von Koppeschar vorgeschlagenen Methode, welche nach Lunge wie folgt ausgeführt wird.

Die erforderlichen Flüssigkeiten sind:

1. Eine Lösung von Natriumthiosulfat, welche genau einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung entspricht;
2. Stärkelösung;
3. Bromwasser von solcher Koncentration, dass 50 ccm nach der Zersetzung mit Jodkalium 18 bis 20 ccm der Thiosulfatlösung erfordern;
4. Lösung von Jodkalium, welche 125 g KJ im Liter enthält.

Man löst 4 g der zu prüfenden Karbolsäure in Wasser und verdünnt auf ein Liter. 25 ccm von dieser Lösung pipettirt man in einen

mit Glasstöpsel versehenen Halbliterkolben, füllt ihn geschwind bis zur Marke mit Bromwasser, schliesst ihn und schüttelt einige Zeit. Ehe man das Bromwasser zugiebt, pipettirt man 50 ccm desselben in ein kleines, 5 ccm der Jodkaliumlösung enthaltendes Becherglas. Nach einer halben Stunde entleert man den Inhalt des Halbliterkolbens in ein grosses Becherglas, welches schon 5 ccm der Jodkaliumlösung enthält, und spült den Kolben zweimal in dasselbe Becherglas aus. Dann titrirt man die Flüssigkeit sowohl in dem kleinen wie in dem grossen Becherglase, indem man gegen das Ende der Operation etwas stärkere Lösung zusetzt und abliest, wenn die blaue Farbe nach ein paar Minuten nicht mehr wiederkehrt.

Wir haben also 25 ccm der Phenollösung angewendet, entsprechend 0,1 g des Phenols. Dazu haben wir 475 g Bromwasser zugesetzt und 50 ccm des letzteren mit einer Thiosulfatlösung von angeführter Stärke titrirt. Wenn wir die Zahl der für die 50 ccm Bromwasser erforderten Kubikcentimeter Thiosulfat mit A und die für den Ueberschuss von Brom in den 25 ccm der Lösung verbrauchten Kubikcentimeter Thiosulfatlösung mit B bezeichnen, so giebt die Formel

$$(9{,}5\,A - B)\ 0{,}61753$$

direkt den Procentgehalt des Phenols in der Probe an.

XVI. Kieselguhr.

Wird gewöhnlich in genügender Reinheit im Handel gefunden. Den Gehalt an organischen Bestandtheilen findet man durch Glühen, Eisenoxyde, schwefelsaure Thonerde und andere Verunreinigungen in der üblichen Weise. Die Saugfähigkeit prüft man durch Vermischen einer gewogenen Menge Nitroglycerin mit einer gewogenen Menge Kieselguhr, Einfüllen der Mischung in eine Holzform und Pressen mit einem Holzstempel, der durch ein bestimmtes Gewicht belastet ist. Die Holzform ist beiderseits offen und wird unten durch ein Stück Pergamentpapier bedeckt. Bei einem beliebig gewählten Gewichte, gewöhnlich 10 Kilogramm pro Quadratcentimeter bei 10 Centimeter Höhe der Mischung, soll kein Nitroglycerin austreten.

XVII. Vaselin.

Dies wird hauptsächlich in England bei der Erzeugung des rauchlosen Pulvers verwendet. Es soll frei von fremden Bestandtheilen, Schuppen und Flecken sein, einen Flammpunkt von mindestens 400°

Fahrenheit (205° Celsius) haben und bei 100° Fahrenheit (37 7/9° Celsius) mit dem Aräometer nicht weniger als 0,87 spec. Gew. zeigen. In einer offenen Schale über kochendem Wasser abgedampft, soll es nach zwölfstündigem Erhitzen nicht mehr als 0,2% verlieren. Der Schmelzpunkt soll nicht unter 86° Fahrenheit (30° Celsius) sein und das Vaselin keine festen mineralischen Bestandtheile enthalten, sowie frei von Säure sein.

XVIII. Aceton.

Kommt im Handel jetzt meist in grosser Reinheit vor. Es verräth sich durch seinen charakteristischen Geruch, welchen es aber mit Methyläthylketon und anderen Acetonölen gemein hat. Nach Schwicker kann 1/10000 Proc. Aceton noch entdeckt werden, wenn man zu der zu prüfenden Lösung einige Tropfen Ammoniak von 0,890 spec. Gew. und 2 Tropfen 1/10 N.-Jodlösung fügt. Es bildet sich ein wolkiger Niederschlag von Stickstoffjodür, der beim Umschütteln oder leichten Erwärmen verschwindet und einen Niederschlag von Jodoform entstehen lässt.

In Deutschland und Oesterreich verlangt man

1. dass das Aceton vollkommen klar und wasserhell sei;
2. dass es sich mit destillirtem Wasser in jedem Verhältnisse mischen lasse und diese Mischung weder sofort noch nach längerem Stehen eine Trübung oder einen Niederschlag zeige;
3. dass es vollkommen neutral sei;
4. dass es mit dem Gewichtsthermoalkoholometer bei 150° mindestens 98,2% zeige;
5. dass es nicht mehr als 0,1% Aldehyd enthalte;
6. dass bei der jodometrischen Bestimmung des Gehaltes mindestens 98% reinen Acetons gefunden werden;
7. dass, bei 58° destillirt, mindestens 95% Aceton übergehen.

In England verlangt man, dass das spec. Gew. bei 60° Fahrenheit (15 5/9° C.) nicht höher als 0,802 sei und dass, bei 100° C. verdampft, kein Rückstand bleibe. Bei der Destillation sollen 4/5 des genommenen Volumens bei einer Höchsttemperatur von 138° Fahrenheit (58 3/9° C.) überdestillirt sein. Der Rückstand nach dieser Destillation darf ausser Aceton keinen Bestandtheil enthalten, welcher nicht eine Folge der Erzeugung ist.

Es wird ferner verlangt, dass das Aceton nicht mehr als 0,005% Säure enthalte (als Essigsäure berechnet) und dass es ferner, wenn 1 ccm einer 0,10%-igen Lösung von reinem Kaliumpermanganat zu 100 ccm Aceton zugefügt wird, die deutliche Färbung mindestens 30 Minuten lang behalte.

Die Prüfung mit dem Gewichtsthermoalkoholometer erfolgt durch einen von G. H. Schulze in Berlin hergestellten Apparat. Die Aldehydbestimmung erfolgt durch Reduktion einer Silberlösung, welche aus 3 g krystallisirten Silbernitrats, 3 g Aetznatron und 20 g Ammoniaklösung (von etwa 0,9 spec. Gew.) und Auffüllen auf 100 ccm hergestellt wird. Diese Lösung hält sich im Dunkeln längere Zeit. 10 ccm des zu prüfenden Acetons werden mit 10 ccm destillirten Wassers und mit 2 ccm der wie oben hergestellten Silberlösung versetzt und bedeckt eine halbe Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf giesst man die Flüssigkeit vom reducirten Silber ab und prüft mit Hülfe einer verdünnten Lösung von möglichst hellem Schwefelammonium, ob noch überschüssiges Silber vorhanden ist. Ist dies der Fall, so beträgt der Aldehydgehalt des Acetons weniger als 0,1 %. Der Silberüberschuss zeigt sich auch durch einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung der Flüssigkeit.

Die jodometrische Bestimmung des Acetons wurde von Krämer zuerst angegeben. Es wird nämlich Aceton durch überschüssige Jodlösung bei Gegenwart von Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Gleichung quantitativ in Jodoform verwandelt:

$$\text{I. } 6\,NaOH + 3\,J_2 = 3\,NaJ + 3\,NaOJ + 3\,H_2O$$

$$\text{II. } CH_3 . CO . CH_3 + 3\,NaOJ = 2\,NaOH + CH_3 . CO_2Na + CHJ_3.$$

Es wird also ein Molekül Aceton durch 6 Atome Jod in ein Molekül Jodoform übergeführt. 58 g Aceton entsprechen daher 761,1 g gebundenen Jods. Die nicht in Verwendung gekommene Jodmenge bleibt nach I. als Na J und Na OJ bestehen und wird bei der Neutralisation mit Salzsäure wieder frei:

$$NaOJ + NaJ + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + J_2$$

und sie kann mit Hülfe von Natriumthiosulfat gemessen werden.

Zur Analyse werden etwa 8 g Aceton genau gewogen und auf 1 l mit Wasser verdünnt. 10 ccm dieser Lösung kommen in eine mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche von 250 ccm Inhalt, werden darin mit 50 ccm Normalnatronlauge versetzt und 50 ccm $^1/_5$ N.- oder $^1/_4$ N.-Jodlösung zufliessen gelassen. Man schüttelt $^1/_2$ Stunde lang kräftig durch, spült den Stöpsel in die Flasche ab, lässt 50 ccm Normalsalzsäure zufliessen und titrirt das frei gewordene Jod durch $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von klarem Stärkekleister bis zum Verschwinden der Farbe. Die Anzahl der Kubikcentimeter Thiosulfatlösung wird auf Jodlösung umgerechnet und von den verwendeten 50 ccm abgezogen. Die Differenz wird in Gewichtsprocenten des Acetons ausgedrückt, wobei zu berücksichtigen ist, dass 1 g Aceton = 517,26 ccm $^1/_5$ N.-Jodlösung oder 413,8 $^1/_4$ N.-Jodlösung entspricht.

Die Alkalinität wird geprüft, indem man zu 100 ccm Aceton, welche mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt sind, 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Sodalösung zufliessen lässt, worauf die deutliche Rothfärbung eintreten muss. Eine Lösung von Quecksilberchlorid darf im Aceton keine Trübung hervorrufen.

Die englische Vorschrift für die Prüfung des Säuregehaltes besagt, dass 50 ccm Aceton mit 50 ccm destillirten Wassers verdünnt und mit 2 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 g auf 1000 ccm 50 %-igen Alkohols) versetzt mit $^1/_{100}$ N.-Sodalösung aus einer Bürette titrirt werden, wobei 1 ccm Sodalösung 0,0006 g Essigsäure entspricht.

Die Bestimmung des Siedepunktes von Aceton muss mit gewisser Vorsicht ausgeführt werden, um ein genaues Resultat zu ergeben. Man wägt 80 bis 100 g Aceton in ein getrocknetes Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt ein, stellt es auf eine 20 cm im Quadrat grosse und 5 mm dicke Asbestplatte, in deren Mitte ein Loch von 20—25 mm herausgeschnitten ist, und erhitzt es mit freier Flamme. Da das Kölbchen etwa 40 mm Durchmesser am Boden hat, so steht es somit mit Ausnahme des von der Flamme berührten Loches auf allen Seiten auf der Asbestplatte auf und ist gegen die Erhitzung durch Strahlung geschützt. Das Destillat wird in einem trockenen tarirten Fläschchen aufgefangen und gewogen. Aus den angewendeten und erhaltenen Quantitäten kann man den Procentsatz des bei der Siedetemperatur übergegangenen Produktes leicht berechnen.

XIX. Aethyläther und Essigäther.

Beide kommen im Handel sehr rein vor. Es genügt, sie auf etwaigen Säuregehalt nach der beim Aceton angegebenen Methode zu prüfen, ferner durch Verdampfen einer kleinen Menge zu sehen, ob ein Rückstand oder fremder Geruch verbleibt.

XX. Alkohol.

Kann im Handel in beliebiger Reinheit erhalten werden. Ueber seine Prüfung siehe Bd. III.

Fertige Explosivstoffe.

I. Schwarzpulver.

a) Qualitative Untersuchung.

Das Pulver wird vorerst auf seine physikalische Beschaffenheit geprüft. Es soll, selbst wenn zerrieben, keine Verschiedenheit der Farbe zeigen, noch dürfen sich scharfe Theile wahrnehmen lassen. Ueber die Hand oder ein Blatt Papier laufen gelassen, darf es nicht abfärben. Die Körner müssen fest sein, und das Pulver beim Zerreiben sich vorerst in eckige Splitter zertheilen. Je nach der Pulvergattung sollen die Körner sich innerhalb gewisser, durch Siebgarnituren zu prüfender, Grössen bewegen.

Das cubische Gewicht, nämlich das Gewicht eines Liters Pulvers, wird durch das Normallitermaass bestimmt. Das absolute specifische Gewicht wird gegenwärtig meist durch den Dichtigkeitsmesser von Bianchi geprüft, das von grobkörnigem oder prismatischem Pulver durch den Bode'schen Dichtigkeitsmesser (sämmtlich von A. & R. Hahn in Cassel zu beziehen).

Man bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen im Luftbade oder Wasserbade. Die einzuhaltende Temperatur ist 85—90°, in England 160° Fahrenheit (71° C.), in Frankreich 70°. Man prüft qualitativ durch Extrahiren einer kleinen Menge Pulver auf einem Filter mit heissem Wasser und Untersuchen nach dem bei Salpeter angegebenen Verfahren. Schwefel findet man durch Uebergiessen eines kleinen Quantums mit Schwefelkohlenstoff und Abdampfen in einem Porzellanschälchen der abgegossenen Lösung, wobei Schwefelkrystalle entstehen. Kohle findet man durch Digeriren einer kleinen Menge Pulver mit Schwefelkohlenstoff, Filtriren, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen des Filters und mikroskopische Untersuchung des Rückstandes.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Salpeter: Man bringt 5 g auf ein mit Wasser angefeuchtetes Filter und laugt den Salpeter durch wiederholtes Aufgiessen kleinerer Mengen heissen Wassers vollständig aus. Nach vorsichtigem Eindampfen der Lösung verdampft man zur Trockne bei 280° und wägt den Rückstand.

2. Schwefel: Die gegenwärtig gebräuchlichste Methode ist die von Gay-Lussac. Nach der deutschen Vorschrift mischt man 5 g fein zerriebenen Pulvers mit der gleichen Menge leicht geglühten Natrium-

karbonats, setzt hierauf 5 g Kaliumnitrat und 30 g Natriumchlorat hinzu. Das Ganze wird in einem Mörser innig gemischt, sodann in einem Platintiegel anhaltend erhitzt, bis es weiss geworden ist, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und schliesslich die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt (vgl. Bd. I S. 240). Das niedergeschlagene Baryumsulfat wird in einem gewogenen Filter gesammelt, sorgfältig gewaschen, getrocknet und gewogen, woraus sich dann der Schwefelgehalt berechnet.

In Grossbritannien und Frankreich wird nach dem von Millon vorgeschlagenen Verfahren gearbeitet. Man oxydirt 1 Theil Pulver mit 11 Theilen reiner koncentrirter Salpetersäure und 2 Theilen reinem Kaliumchlorat durch langsames Erhitzen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird eine neue kleine Menge Kaliumchlorat eingetragen und dies so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar und gelblich geworden ist, wobei die verdampfende Flüssigkeit stets durch neue Salpetersäure ersetzt wird. Man verjagt schliesslich alle Salpetersäure durch Verdampfen, löst den Rückstand mit heissem Wasser auf, versetzt die Lösung mit Chlorbaryum und verfährt sodann wie gewöhnlich.

3. Kohle: Der Gehalt an Kohle wird gewöhnlich durch Gewichtsdifferenz gefunden. In Deutschland besteht die Vorschrift, dass man das von der Bestimmung des Salpeters erhaltene Filter mit dem Rückstande an Schwefel und Kohle wieder in den Trichter giebt und diesen in einen mit warmem Wasser von 30 bis 40° geheizten Metalltrichter stellt. Man giesst nun in dieses Filter reinen Schwefelkohlenstoff, dem man den vierten Theil Alkohol zugesetzt hat, wäscht schliesslich mit reinem Alkohol aus, trocknet das Filter bei 90° und wiegt es. Das Gewicht abzüglich des Gewichtes des Filters giebt den Gehalt an Kohle, die Differenz den an Schwefel.

II. Nitrocellulose.

a) Qualitative Untersuchung.

Man wird meist unter der Lupe, wenn nöthig unter dem Mikroskope, feststellen können, ob das zu untersuchende Produkt Nitrocellulose enthält. Nach Kindt kann man Schiessbaumwolle von Baumwolle unterscheiden durch Behandlung einer Lösung von Jod in Jodkalium und nachherige Befeuchtung mit verdünnter Schwefelsäure; Baumwolle wird blau, Schiessbaumwolle gelb gefärbt. Betrachtet man Nitrocellulose unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte, so erscheint nichtnitrirte

Cellulose hellgelb bis röthlich, während hochnitrirte Cellulose hell oder dunkelblau aufleuchtet. Weniger stark nitrirte Cellulose erscheint manchmal grau[1]). Es ist wichtig, dass kein anderer Nitrokörper sich in dem Gemenge befinde, denn es ist wahrscheinlich, dass die meisten derselben im polarisirten Lichte gefärbt erscheinen. Von Dinitrotoluol ist es sicher, dass es dasselbe Verhalten zeigt wie Nitrocellulose.

b) Quantitative Untersuchung.

Für die Prüfung von Nitrocellulose, und insbesondere von Schiessbaumwolle, wird stets in der Uebernahmsbedingung ein systematischer Gang der Analyse vorgeschrieben.

1. Feuchtigkeit: Man entnimmt ein sorgfältig hergestelltes Muster, zerreibt es mit der Hand und drückt es durch ein feines Metallsieb. Man stellt sodann durch Aufbiegen von Papierbogen kleine Papiertassen her, auf welchen man die Nitrocellulose in einem Luftbade bei 40 bis 50° bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Die gesammten Analysen werden auf Trockengewicht berechnet.

2. Aschengehalt: 5 g getrockneter Nitrocellulose werden mit etwas reinem Paraffin in einem gewogenen Platin- oder Porzellantiegel verbrannt. Man kann dies durch Nachhülfe mit einem glühenden Platindrahte befördern, damit die Veraschung bei möglichst niedriger Temperatur erfolge. Die Asche wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak aufgenommen und wiederholt auf 200° erwärmt bis zur Gewichtskonstanz.

3. Kohlensaurer Kalk: 5 g Nitrocellulose werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm $^1/_4$ N.-Salzsäurelösung bei 15° versetzt. Man kocht die Mischung 6 bis 7 Minuten lang, filtrirt sie, wäscht nochmals aus und lässt die abgelaufene Lösung abkühlen. Hierauf titrirt man mit $^1/_4$ N.-Sodalösung und Methylorange oder Lackmustinktur als Indikator. Aus der Differenz zwischen den verbrauchten Kubikcentimetern Salzsäure und Sodalösung berechnet man den Gehalt an Alkali. Oder man digerirt 5 g Nitrocellulose 24 Stunden lang mit $^1/_2$ N.-Salzsäure, filtrirt

---

[1]) Die abweichende Angabe in Guttmann, „Industrie der Explosivstoffe“ S. 369, beruht auf einer Umstellung der Worte „farblos“ und „irisirt“ beim Umbrechen des Satzes. Das dort erwähnte Verhalten im polarisirten Lichte wurde aus Désortiaux, „Les Poudres etc.“ übernommen. Seitdem haben in dem in London geführten Processe „Heidemann gegen die Smokeless Powder Company“ bei dem auch der Verfasser intervenirte, umfangreiche Prüfungen von Nitrocellulose im polarisirten Lichte stattgefunden, und Lunge und Weintraub haben in der Zeitschrift für angewandte Chemie, 1899, S. 471 ff. die Frage systematisch studirt.

den Rückstand, wäscht ihn wiederholt aus und trocknet ihn. Der Gewichtsunterschied ergiebt den Gehalt an kohlensaurem Kalke.

In England schüttelt man 15 Minuten lang 3 g trockener Nitrocellulose mit 20 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure, die mit ungefähr dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt ist. Die Mischung wird filtrirt und die Nitrocellulose in dem Filter bis zur Neutralität gewaschen. Man fügt sodann 20 ccm $^1/_2$ N.-Sodalösung zu dem Waschwasser und bestimmt die Menge neutralisirter Soda durch die $^1/_2$-Normalsäure.

4. Stabilitätsprobe: Etwa 1 g wird der S. 492 ff. ausführlich beschriebenen Stabilitätsprobe unterworfen. In Deutschland soll Schiessbaumwolle eine Temperatur von 80° 25 Minuten lang aushalten, in England für Cordit 170° F. (76$^2/_3$° C.) 10 Minuten lang. Schiessbaumwolle, welche kohlensauren Kalk enthält, wird von demselben vorher durch Waschen mit kaltem Wasser, manchmal auch durch verdünnte Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser bis zur Neutralität befreit.

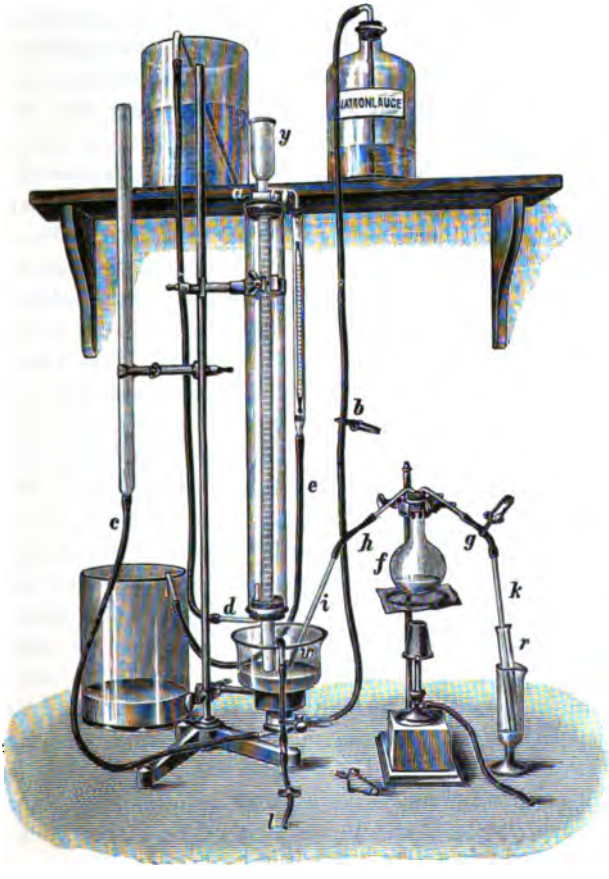
5. Entzündungstemperatur: Man giebt 0,05 g Nitrocellulose in ein Probirglas, welches in einem auf 100° erhitzten Oelbade steht. Man lässt die Temperatur allmählich ansteigen und notirt die Temperatur, bei welcher die Nitrocellulose Feuer fängt. Für gute Schiessbaumwolle soll dies nicht unter 180° stattfinden.

6. Stickstoffbestimmung: Dieselbe wird gegenwärtig fast allgemein mit dem Lunge'schen Gasvolumeter (Bd. I S. 130 u. 279) ausgeführt. Man wägt etwa 0,6 g Nitrocellulose in einem kleinen Wägefläschchen genau ab, fügt etwas koncentrirte Schwefelsäure hinzu und lässt 20 bis 30 Minuten lang stehen, bis die Nitrocellulose vollständig aufgelöst ist. Hierauf wäscht man sie mit koncentrirter Schwefelsäure in das Nitrometer ein, spült mit etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure nach und wäscht auch den Fülltrichter des Nitrometers damit aus. Nach erfolgtem Schütteln des Nitrometers in der üblichen Weise und Abkühlenlassen liest man die Anzahl der entwickelten Kubikcentimeter Stickoxyd ab, wobei man die Vorsicht gebraucht, die Temperatur endgültig erst nach 20 Minuten zu nehmen. Es wurde dem Verfasser mitgetheilt, dass durch Lösen der Schiessbaumwolle in mit Eis gekühlter Schwefelsäure ein Mehrgehalt von etwa 0,2 % Stickstoff gefunden werde, doch haben von mehreren Chemikern gleichzeitig sorgfältigst ausgeführte Versuche diese Ansicht nicht bestätigt.

Die französische Regierung bedient sich der Schlösing'schen Methode, welche von Schultze und Tiemann modificirt und von Dr. R. Schmidt wesentlich verbessert wurde. Sie ist nicht so rasch und einfach durchzuführen wie die Analyse im Lunge'schen Apparate, kann aber vortheilhaft zur Kontrole dienen. Der hierzu verwendete

Apparat ist in Fig. 82 (aus Guttmann, „Industrie der Explosivstoffe“) abgebildet. Derselbe besteht aus einem Glascylinder, in welchem sich eine graduirte Röhre durch zwei Stopfen eingesetzt befindet. Die Röhre trägt oben einen Glashahn *a* mit Trichter *y*. Sie wird in eine

Fig. 82.



Glaswanne *w* eingesetzt, welche unterhalb einen durchbohrten Gummistopfen trägt, und dieser ist durch ein gläsernes T-Stück einerseits mit dem die Natronlauge enthaltenden Gefässe, andererseits mit dem Messrohre *c* verbunden. Man öffnet den Glashahn *a* und den Quetschhahn *b* und lässt die Natronlauge allmählich in die graduirte Röhre einfliessen, wobei das Rohr *c* geschlossen gehalten wird. Sobald die Bürette bis zur Hälfte des Fülltrichters *y* mit Lauge gefüllt ist, schliesst man die

Hähne *a* und *b* und öffnet *c*. Durch den Schlauch *d* tritt in den unteren Theil des Glasgefässes Kühlwasser ein und läuft durch den Schlauch *e* ab. Man wägt 0,600 bis 0,650 g Nitrocellulose in einem verschlossenen Wägegläschen ab und füllt sie in das Gläschen f. Das Wägegläschen wird sodann mit etwa 25 ccm Wasser nachgespüllt. In das Kölbchen sind durch einen doppelt durchbohrten Stopfen zwei Glasröhrchen eingelassen, von denen das eine durch entsprechende Verbindungen in das Reagensglas *r* und das andere in die mit Natronlauge gefüllte Wanne *w* eintaucht. Durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen der Quetschhähne *g* und *h* wird das Kölbchen nun luftleer gekocht. Sobald alle Luft ausgetrieben ist, schliesst man die Quetschhähne *g* und *h* und entfernt die Gasflamme. Hierauf füllt man in das Reagensgläschen *r* 25 ccm koncentrirter Eisenchlorürlösung und 10 bis 15 ccm koncentrirter Salzsäure und saugt dieselben durch Oeffnen des Quetschhahnes *g* in das Entwicklungskölbchen *f* ein, doch so, dass keine Luft hineingerathe, und spült mit einigen Kubikcentimetern Wasser nach. Man schliesst sodann den Quetschhahn *g*, setzt das Rohr *i* unter die Bürette und leitet die Entwicklung des Stickoxydgases durch Erhitzen des Kölbchens ein. Sobald der Gasdruck in dem Kölbchen stärker geworden ist als der äussere Luftdruck, so bläht sich der Verbindungsschlauch auf, worauf man den Quetschhahn *h* öffnet und so lange unter häufigem Umschütteln des Kölbchens kocht, bis keine Stickoxydblasen mehr in der Natronlauge aufsteigen und andererseits durch das Ueberdestilliren von Salzsäure ein knatterndes Geräusch entsteht. Man schliesst nun den Quetschhahn *h* und öffnet den Hahn *g*, setzt die Bürette wieder luftdicht auf den in der Wanne *w* befindlichen Gummistopfen auf und kühlt so lange, bis das durch *e* abfliessende Wasser dieselbe Temperatur zeigt, wie das durch *d* in den Kühlmantel eingeführte, was durch in der Glasröhre und in der Röhre *e* angebrachte Thermometer beobachtet wird. Bringt man nun das Niveau der Natronlauge im Messrohr durch Heben oder Senken desselben auf gleiche Höhe mit dem Niveau der Natronlauge in der Bürette, so kann man das erhaltene Volumen Stickoxydgas bis auf $^1/_{10}$ ccm genau ablesen und in bekannter Weise den Stickstoffgehalt berechnen. Die in der Wanne befindliche gebrauchte Natronlauge zieht man durch die Schlauchverbindung *l* in ein unter dem Tische befindliches Gefäss ab.

Die Eisenchlorürlösung wird durch Auflösen von Eisennägeln in koncentrirter Salzsäure hergestellt, wobei das Eisen im Ueberschusse vorhanden sein muss. Wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört, so filtrirt man die Lösung warm durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit einigen Tropfen koncentrirter Salzsäure an. Die als Absperrflüssigkeit dienende Natronlauge hat einen Gehalt von 25 bis 30° B.

Die mit dem Schultze-Tiemann'schen Apparate erzielten Resultate sind durchschnittlich etwas höher (etwa 0,2 %) als mit dem Lunge'schen Nitrometer. Die von Chenel vorgeschlagene Modifikation der Kjeldahl'schen Methode (Mémorial des Poudres et Salpêtres, Bd. 8, S. 45) hat sich nicht eingebürgert.

Der Stickstoffgehalt wird gewöhnlich in Procenten ausgedrückt; in Frankreich bezeichnet man ihn in ccm NO auf 0° und 760 mm reducirt pro g Nitrocellulose. Letztere Art der Angabe wird auch von Lunge und Weintraub empfohlen. Höchst nitrirte Cellulose soll 14,17 % N oder 226,27 ccm NO pro g ergeben.

7. Bestimmung der nicht nitrirten Cellulose: 5 g trockener Nitrocellulose werden $^1/_2$ Stunde lang mit einer gesättigten Lösung von Schwefelnatrium gekocht, sodann 24 Stunden lang stehen gelassen und dekantirt. Hierauf kocht man dieselbe abermals $^1/_2$ Stunde lang mit einer frischen Lösung von Schwefelnatrium. Der Rückstand wird auf einem getrockneten Leinwandfilter gesammelt, dessen Gewicht bekannt ist, sodann mit heissem destillirtem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Bleiacetat keine Färbung giebt. Hierauf wäscht man denselben mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaktion giebt. Man trocknet das Filter, löst den Rückstand ab und trocknet auf einem Uhrglase bei 50°. Das Gewicht des getrockneten Filters abzüglich des Gewichtes der Asche, welches man durch Kalciniren des Filters in einem Platintiegel erhält, ergiebt das Gewicht der nicht nitrirten Cellulose.

In den Vereinigten Staaten kocht man die Nitrocellulose durch 30 Minuten mit einer Lösung von zinnsaurem Natron, lässt 24 Stunden lang absitzen und dekantirt. Der Rückstand wird ein zweites Mal gekocht, dann auf einem gewogenen Filter filtrirt und gewaschen. Sodann wäscht man 3 oder 4 mal mit 5%-iger Salzsäure zur Entfernung metallischer Salze, endlich mit Wasser bis zur Neutralität, trocknet und wägt.

Lunge und Weintraub haben folgendes Verfahren zur Bestimmung der nicht nitrirten Cellulose angegeben (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 473).

In 100 ccm gewöhnlichen Alkohols werden etwa 2 bis 3 g metallisches Natrium gelöst (die Verhältnisse sind für etwa 5 g Nitrocellulose angegeben, wobei die 2 bis 3 g Na schon einen bedeutenden Ueberschuss darstellen), und, wenn die Flüssigkeit nicht vollständig klar ist (wegen etwaiger Verunreinigungen des Natriums), abfiltrirt; dazu werden 100 ccm Aceton gebracht; von den erhaltenen 200 ccm werden 50 ccm für einen später zu erläuternden Zweck aufbewahrt, die übrigen 150 ccm in eine Porzellanschale oder einen Erlenmeyer gebracht und die abge-

wogene Nitrocellulosemenge eingetragen. Die Wirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf etwa 40 bis 50° unterstützt, wobei von Zeit zu Zeit umgerührt oder geschüttelt wird; nach 20 bis 30 Minuten langer Einwirkung ist die Reaktion beendet, man lässt absitzen und dekantirt die braunrothe Acetonäthylatflüssigkeit durch ein Filterchen ab. Der Niederschlag wird mit Alkohol zur Entfernung geringer Mengen der durch Kondensation zwischen Aceton und Natriumäthylat entstehenden Produkte befeuchtet und der Alkohol abdekantirt; nun wird der Niederschlag mit Wasser behandelt, wobei sich der braune Körper auflöst; man filtrirt ab, bringt den Rückstand aufs Filter und wäscht mit heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugegeben ist, aus. Ist die Menge der unangegriffenen Cellulose beträchtlich und kommt es nicht auf die äusserste Genauigkeit an, so kann man sich mit dieser ersten Behandlung begnügen; die zurückgebliebene Cellulose entwickelt jetzt bei richtiger Ausführung im Nitrometer keine Spur von Gas, zeigt aber immer noch eine starke Diphenylaminreaktion, was auf Spuren von Nitrocellulose hindeutet; in der That umhüllt der sich massenhaft bildende rothbraune Körper die Fasern, so dass bei der ersten Behandlung hier und da eine Faser der Einwirkung des Gemisches entgeht. Sind daher nur Spuren von unangegriffener Cellulose in der zu analysirenden Nitrocellulose vorhanden, oder will man vollständig sicher gehen, so unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung. Der Rückstand wird ein paarmal mit Alkohol nachgewaschen, um das Wasser zu verdrängen, dann zweckmässig mit den 50 ccm des Acetonäthylatgemisches, die aufbewahrt bleiben, vom Filter in eine Porzellanschale abgespült; es wird nochmals etwa 15 Minuten lang auf 40 bis 50° erwärmt, durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, mit heissem Wasser und dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugegeben wird, gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen.

Die erhaltene Cellulose ist im feuchten Zustande fast vollständig farblos, mit nur einem sehr geringen, kaum zu merkenden Stich ins Gelbliche; irgend welche stärkere Färbung der Cellulose ist ein Zeichen, dass bei der Ausführung der Analyse irgendwo gefehlt wurde. Bringt man auf das Filterchen 0,1 mg Chlorkalk in etwas salzsaurem Wasser, so wird die Färbung zerstört und man erhält eine schneeweisse Cellulose. Es wird eine 1 bis 3%-ige Salzsäure angewendet, zu der man auf je 100 ccm 2 mg Chlorkalk hinzugiebt, und mit 5 ccm dieser Mischung wird die Cellulose befeuchtet; nachher wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Enthält die Nitrocellulose nur geringe Mengen von Cellulose (1 bis 2%), so kann man das Erwärmen mit Acetonäthylatmischung weglassen; ein 10 bis 15 Minuten langes Stehen genügt für die erste Behandlung, doch ist in

diesen Fällen die Nachbehandlung, wie schon bemerkt wurde, nothwendig. Auch in den Fällen, wo viel Cellulose zugegen ist, kann das Erwärmen durch ein 3 bis 4 stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt werden; bei der Nachbehandlung muss aber erwärmt werden.

8. Lösliche Nitrocellulose: Die englische Vorschrift ist wie folgt: Man giebt genau 50 grains (etwa $3^1/_4$ g) Schiessbaumwolle in einen mit Stöpsel versehenen gläsernen Cylinder von 200 ccm Fassungsraum, übergiesst sie mit 150 ccm Aetheralkohol und lässt sie 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln digeriren, wonach man absitzen lässt. Sobald die Lösung oberhalb der Schiessbaumwolle klar geworden ist, werden 75 ccm davon in ein kleines, gewogenes Fläschchen gebracht, der grössere Theil des Lösungsmittels daraus durch Destillation im Wasserbade entfernt und der Rest im Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 50° (120° F.) ausgetrieben, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Multiplicirt man das Gewicht der extrahirten löslichen Schiessbaumwolle mit 4, so erhält man unmittelbar den Procentgehalt an löslicher Schiessbaumwolle im Muster.

Die bisher in Deutschland, Italien, Amerika u. s. w. übliche Methode der Extraktion durch Aetheralkohol giebt nur ungenaue Resultate.

In den Vereinigten Staaten[1]) werden 3 g Schiessbaumwolle in einem graduirten Cylinder von 150 ccm mit 50 ccm absolutem Alkohol 30 Minuten lang digeriren gelassen, dann 100 ccm reinen Aethers hinzugefügt und während 12 Stunden häufig geschüttelt. Nach dem Absetzen werden 50 ccm der Lösung in einem Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand als lösliche Schiessbaumwolle angesehen. Zur Kontrole nimmt man ein zweites Mal 50 ccm, schlägt die lösliche Nitrocellulose mit Chloroform nieder und filtrirt durch ein gewogenes Leinenfilter. Dieser Niederschlag wird ein zweites Mal mit einer Mischung von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Aether aufgelöst, wieder mit Chloroform niedergeschlagen, bei 50° getrocknet und gewogen.

III. Nitroglycerin und Dynamit.

Nitroglycerin für sich allein kommt selten im Handel vor, höchstens manchmal mit Aethylalkohol oder Aceton versetzt. Eine Untersuchung wird deshalb nur im Fabrikslaboratorium nöthig sein. Befindet es sich in einer Lösung, so wäscht man es mit Wasser und filtrirt es durch

[1]) Williams, Journal of the Franklin Institute, 1899, S. 209.

scharf getrocknetes Salz. Den Wassergehalt bestimmt man im Exsikkator über Chlorcalcium (nicht über Schwefelsäure!).

Das Nitroglycerin muss auf Säure und Alkalinität geprüft werden. Man übergiesst eine Probe in einem Scheidetrichter mit destillirtem Wasser, schüttelt kräftig durch und scheidet das Wasser ab. Einige Tropfen Methylorange oder Kongoroth zeigen, ob das Nitroglycerin neutral ist. 1—2 Tropfen $^1/_4$ N.-Salzsäurelösung sollen sofort Farbenumschlag ergeben. Den Stickstoffgehalt bestimmt man durch das Lunge'sche Gasvolumeter, der bei reinem, trockenem Nitroglycerin stets mit 18,50%, das ist der theoretischen Zusammensetzung, gefunden wird. Das Nitroglycerin wird ferner auf Stabilität geprüft. In England soll es für Cordit die Wärmeprobe bei 180° F. (82$^2/_9$° C.) 18 Minuten bestehen.

Falls das Dynamit Nitroglycerin blos aufgesaugt und nicht gelatinirt enthält, so ist folgender Gang der Analyse am meisten zu empfehlen[1]). Man behandelt etwas Dynamit mit wasserfreiem Aether und prüft das zurückbleibende Oel, indem man einen Tropfen mit einem Stückchen Filtrirpapier aufsaugt und auf einem Ambos schlägt. Löst man das Oel in Alkohol und versetzt es mit einer Lösung von Schwefelammon in Alkohol, so bildet sich zunächst Polysulfuret, und endlich scheidet sich Schwefel aus. Bringt man einen Tropfen des Oeles in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisenvitriol und erwärmt diese, so erhält man die Stickoxydreaktion. Bringt man einen Tropfen des Nitroglycerins in eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte und mit wenig Zinkspähnen versetzte Lösung von Jodkaliumstärkekleister, so wird die Flüssigkeit blau. Wenn der ölige Rückstand offenbar gleichförmig ist, sein spec. Gew. etwa 1,6 beträgt und keinen besonderen Geruch zeigt, so kann man annehmen, dass er nur aus Nitroglycerin bestehe. Hat man unreinen Aether angewendet, so werden sich dessen Verunreinigungen im Rückstande finden. Sind mehr als Spuren von Schwefel, Paraffin oder Harz vorhanden, so scheiden sich dieselben aus dem Nitroglycerin aus. Um diese zu prüfen, nimmt man etwas von der ausgeschiedenen Substanz und presst sie zwischen Filterpapier ab. Der Schwefel scheidet sich in Krystallform ab und ist daran, sowie an dem Geruche und seiner Flamme beim Entzünden zu erkennen. Wenn man den von Aether befreiten Extrakt mit kaltem Alkohol behandelt, so bleibt Paraffin zurück. Etwa vorhandenes Harz lässt sich durch Kochen mit Sodalösung verseifen und aus der Seife durch Fällen mit Salzsäure wieder isoliren. Falls alle drei Stoffe gleichzeitig im Dynamit vorhanden sind, so dekantirt man zuerst das Nitroglycerin und presst den Rückstand zwischen Filterpapier sorgfältig ab; man scheidet sodann durch

[1]) Hess, Mittheilungen des k. k. Militairkomités, 1881.

Kochen mit Sodalösung zuerst das Harz ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn. Einen Theil desselben behandelt man mit Königswasser, um etwa vorhandenen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln und in Form von Baryumsulfat nachzuweisen; einen anderen Theil kocht man mit Schwefelammonlösung, wobei sich Schwefel unter Bildung von Ammoniumpolysulfuret löst, das Paraffin aber nach dem Erkalten als Kruste auf der Flüssigkeit schwimmt und sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und weiter geprüft werden kann. Den Rückstand von der Extraktion mit Aether prüft man hernach zunächst mikroskopisch, wobei man Kieselguhr, Holzmehl und Holzkohle durch Struktur und Färbung erkennt. Braunkohle und Steinkohle werden durch die Natur ihrer trockenen Destillationsprodukte (Braunkohle giebt Essigsäure oder essigsaures Ammon) unterschieden. Wenn man den Rückstand einäschert, so findet man neben der Holz- oder Kohlenasche die etwa sonst noch vorhandenen Mineralsubstanzen, welche sich ihrerseits auf bekannte analytische Weise erkennen lassen.

Zur quantitativen Untersuchung giebt man entweder eine gewogene Menge von Dynamit auf ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter in einen Trichter und laugt durch häufiges Aufgiessen von Aether aus, oder man digerirt eine gewogene Menge mit Aether in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln und filtrirt das Ganze auf einem Leinenfilter, wonach man noch mehrmals mit Aether nachwäscht. Der Aetherauszug wird in einem gewogenen Becherglase auf einem Wasserbade bei 40° abgedunstet; von dem Augenblicke an, wo der Auszug sich trübt, ist er zu beobachten, und sobald die Trübung wieder verschwunden ist, giebt man das Becherglas über Chlorcalcium unter die Luftpumpenglocke, um es von den letzten Spuren von Aether und Feuchtigkeit zu befreien.

Falls in dem Dynamite ausser dem Nitroglycerin noch Paraffin, Harz, Schwefel oder dergleichen anwesend waren, so wird der von Aether befreite Auszug nach dem Trocknen gewogen und in Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei geht das Harz in Lösung und kann durch Dekantiren und Nachwaschen mit destillirtem Wasser von dem Reste getrennt werden. In dieser Lösung fällt man sodann das Harz durch Salzsäure, sammelt es auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht, trocknet und wägt es sodann.

In dem Rückstande von der vorigen Operation nimmt man das Nitroglycerin mit hochprocentigem Alkohol auf, dekantirt und spült das zurückbleibende Gemenge von Paraffin und Schwefel mit starkem Alkohol ab, trocknet und wägt es. Um den Schwefel von dem Paraffin zu trennen, erwärmt man das Gemenge mit einer wässerigen Lösung von Schwefelammonium, lässt erkalten, durchsticht die Paraffinschicht, dekan-

tirt, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt das Paraffin. Die Menge des Nitroglycerins und des Schwefels wird aus den Differenzen gefunden.

Der Rückstand aus der Extraktion, sofern er nur aus feuerbeständigen Stoffen besteht, wird im trockenen Luftstrome bei 60° getrocknet und gewogen, sodann eingeäschert und nach dem Erkalten wieder gewogen, um aus einer etwaigen Differenz zu erfahren, ob kleine Mengen von organischen Substanzen in dem Rückstande enthalten waren. Enthält er aber auch andere Bestandtheile, so wird der Rückstand erst auf einem Filter getrocknet und gewogen, sodann mit heissem, destillirtem Wasser behandelt und die Lauge eingedampft, bei 120° getrocknet und der Rückstand gewogen. Sind Karbonate vorhanden, so wird der Auszug, falls er keine chlorsauren Salze enthält, wieder mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 120° getrocknet und abermals gewogen. Hierdurch werden die Karbonate in Nitrate verwandelt, ohne etwaige organische Extraktivstoffe zu verändern, und aus der Differenz der beiden zuletzt ermittelten Gewichte berechnet man die Menge der vorhandenen Kohlensäure. Die trockene Masse wird hierauf geglüht, nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet, von der freien Salpetersäure wieder befreit und wieder geglüht, endlich nach dem Erkalten gewogen, und man hat dann alle durch Wasser extrahirten Salze als Nitrate vorhanden, die organischen Extraktivstoffe aber zerstört. Die Differenz der beiden letzten Wägungen giebt sonach den Gehalt an organischen Extraktivstoffen.

Wenn in dem wässerigen Extrakte auch chlorsaure Salze enthalten waren, so muss man in demselben durch Fällung mit salpetersaurem Kalke die Kohlensäure als Calciumkarbonat bestimmen und in einem Theile desselben nach Eindampfen und Glühen die Chlorsäure in Form von Chlorsilber bestimmen. Die Menge der Salpetersäure ermittelt man in einem zweiten Theile des Extraktes durch Ueberführung derselben in Ammoniak. In dem Rückstande von der Extraktion mit Wasser können nur Holzkohle oder ähnliche organische Stoffe, sowie unlösliche Saugstoffe enthalten sein. Man beseitigt die organischen Stoffe durch Einäschern und wägt den Rest nach der Abkühlung, wodurch man das Gewicht der unlöslichen mineralischen Stoffe erhält. Sollten mehrere mineralische Aufsaugestoffe gleichzeitig vorhanden sein, so kann man dieselben nach bekannten Methoden aus dem Rückstande einzeln bestimmen. Sind mehrere organische Saugstoffe vorhanden, so kann man deren Verhältniss nur mehr annäherungsweise durch die organische Elementaranalyse schätzen.

Man prüft das Dynamit ferner auf seine Stabilität durch die Wärmeprobe, ausserdem durch dreimal wiederholtes Frierenlassen und

Aufthauen, sowie durch Aussetzen während 8 Tagen und Nächten bei 30° auf ein etwaiges Ausschwitzen von Nitroglycerin. Die Neigung zur Aufnahme von Feuchtigkeit und eventueller Ausscheidung von Nitroglycerin wird durch Exponiren über einem mit Wasser gefüllten Gefässe unter einer Glasglocke während 24 Stunden geprüft.

Für **Sprenggelatine** und **Gelatinedynamit** hat Hess den nachfolgenden Analysengang angegeben, welcher noch heute mustergültig ist.

a) Qualitative Untersuchung.

Man schneidet aus der Mitte der Patrone eine Scheibe heraus, zertheilt sie möglichst fein mit Hülfe eines Messers aus Horn oder Holz in kleine Würfel und übergiesst sie in einem kleinen Kölbchen mit einem Gemenge aus zwei Theilen wasserfreien Aethers und einem Theile wasserfreien Alkohols. Hierdurch erhält man Nitroglycerin, Kollodiumwolle, sowie etwa vorhandene Beimengungen von Kampher, Harz, Paraffin und Schwefel in Lösung. Der Auszug wird mit einem Ueberschusse von Chloroform versetzt, wodurch die Kollodiumwolle ausfällt. Man giesst die überstehende Lösung ab und presst den Rückstand zwischen Filterpapier. Die ausgeschiedene Kollodiumwolle erkennt man an ihrer Entzündlichkeit, an der Explodirbarkeit durch Schlagen zwischen Hammer und Amboss, sowie an ihrem Verhalten gegen Schwefelnatriumlösung, von welcher sie beim Kochen gelöst wird. Beim Kochen mit Salzsäure und Eisenvitriol muss sie die Stickoxydreaktion geben. Die abgegossene Lösung wird auf 30° erwärmt, wodurch der grösste Theil des Aethers, Alkohols und Chloroforms verflüchtigt. Sodann steigert man die Temperatur bis auf 80°, wodurch diese Lösungsmittel vollständig entfernt werden. Den Rückstand behandelt man in derselben Weise, wie dies beim Dynamit angegeben wurde. Falls man in dem von Chloraten und Nitraten befreiten Rückstande noch Trinitrocellulose vermuthet, so kann man dieselbe erkennen:

1. durch Betrachtung unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte. Die Trinitrocellulose zeigt blaue Farbe, während die nicht nitrirte Cellulose ein rothgelbes Farbenspiel zeigt;
2. durch Kochen des Rückstandes mit Salzsäure und Eisenvitriol, wobei Trinitrocellulose die Stickoxydreaktion giebt;
3. durch Kochen des Rückstandes mit alkoholischer Aetzkalilösung und Filtriren. Wird das Filtrat mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, so lässt es freie Salpetersäure oder salpetrige Säure erkennen.

b) Quantitative Untersuchung.

Man bereitet sich ein Muster, schneidet es mit einem Hornspatel in kleine Würfel und lässt dieselben 5—6 Tage lang im Exsikkator über Chlorcalcium zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes stehen.

Das beste Mittel, um das Nitroglycerin und die Kollodiumwolle aus dem gelatinösen Sprengmittel zu entfernen, ist die Behandlung mit Aetheralkohol. Hess hat auch hierfür den Soxhlet'schen Extraktionsapparat vorgeschlagen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass zur vollständigen Lösung der Nitrokörper aus einer nur wenige Gramm betragenden Menge mindestens 50maliges Abhebern des Extraktes nöthig ist, was ungefähr 24 Stunden lang dauert. Trotz aller Vorsicht ist dabei ein Verdunsten des Nitroglycerins auch kaum zu vermeiden. Man ist deshalb neuestens von diesem Extraktionsapparate wieder abgekommen und verwendet blos ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, in welches man etwa 5 g des gelatinösen Explosivstoffes fein vertheilt, mit 200 ccm Aetheralkohol übergiesst und unter häufigem Schütteln einige Stunden lang lösen oder über Nacht stehen lässt. Die Lösung versetzt man mit einem Ueberschusse von Chloroform und filtrirt das zurückbleibende Gemenge durch ein getrocknetes und gewogenes Leinenfilter. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bei etwa 30° von Aetheralkohol befreit. Falls in demselben Kampher enthalten ist, so wird der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Man kann auch den Aetherextrakt sofort filtriren und erst im Filtrate die Nitrocellulose durch Chloroform fällen, doch ist dies wegen der gelatinösen Natur der Lösung nicht genau.

Der Rückstand auf dem Filter kann noch Nitrocellulose, sowie Zumischpulver enthalten. Man trocknet ihn bei 60° im trockenen Luftstrome und wägt ihn. Sodann verfährt man, wie bei dem Dynamite angegeben, zur Bestimmung löslicher Salze (Salpeter, chlorsaure Salze u. s. w.) und organischer Extraktivstoffe. Einen Theil des Rückstandes kocht man sodann mit einer koncentrirten Lösung von Schwefelnatrium, wodurch die Trinitrocellulose in Lösung geht. Man filtrirt die Lösung durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, trocknet und wägt. Aus dem Gewichtsverluste berechnet sich der Gehalt an Trinitrocellulose. Aus einem anderen Theile des Rückstandes zieht man mit verdünnter Salzsäure die etwa vorhandenen Karbonate von Kalk oder Magnesia aus und bestimmt im Auszuge die Basen, während der gewaschene, getrocknete und gewogene Rückstand sodann organische und mineralische Aufsaugestoffe enthält. Letztere lassen sich durch Einäschern bestimmen. Nachdem die Extraktion der Nitrokörper aus dem Gelatinedynamit niemals ganz genaue Resultate ergiebt und die

Bestimmung der Zumischpulver besser mit grösseren Mengen vorgenommen wird, so empfiehlt es sich, eine grössere Partie des Explosivstoffes vorzubereiten und stets aliquote Theile desselben gesondert zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile zu benutzen. Man wird so zu genaueren Resultaten gelangen und kann eine Analyse in viel kürzerer Zeit beendigen.

Dr. Scheiding schlägt vor, die Sprenggelatine zuerst mit Aether allein zu behandeln, wodurch blos das Nitroglycerin entfernt wird. Hierauf zieht er den Salpeter mit kochendem Wasser aus und aus dem Rückstande durch kalten Essigäther die Nitrocellulose. Wenn der Gehalt an Trinitrocellulose zu bestimmen ist, so extrahirt er zuerst mit Aetheralkohol und dann mit Essigäther.

Explosivstoffe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen werden im Allgemeinen nach der für die gelatinirten Dynamite angewendeten Methode zu untersuchen sein. Man wird den nitrirten Kohlenwasserstoff vorerst durch ein geeignetes Lösungsmittel extrahiren und die Beimischungen sodann mutatis mutandis in der üblichen Weise bestimmen.

IV. Pikrinsäure und Pikrate.

Die Untersuchung der Pikrinsäure erfolgt zuerst auf den Gehalt an Pikrinsäure. Dies geschieht am besten durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes, welcher 18,340 sein soll. Dies lässt sich nicht mit dem Gasvolumeter ausführen, und es wird dazu die Schultze-Tiemann'sche Methode oder die Kjeldahl'sche Methode zu verwenden sein. Williams adaptirt die Kjeldahl'sche Methode in folgender Weise:

0,5 g des fein gemahlenen Musters werden in ein langhalsiges Kjeldahl'sches Digerirfläschchen gegeben, und 30 ccm koncentrirter Schwefelsäure (in welcher 2 g ganz stickstofffreier Salicylsäure aufgelöst wurden) werden darüber gegossen, und das Ganze bis zur vollständigen Auflösung bei Seite gestellt. Dies erfordert häufig viele Stunden. Wenn die Lösung vollständig ist, giebt man allmählich 5 g krystallisirtes Natriumthiosulfat hinzu, dann erwärmt man allmählich, bis die heftige Reaktion und das Schäumen vorüber sind. Man giebt einen Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und kocht stark, bis die Flüssigkeit farblos und blass bernsteingelb ist. Bei Pikrinsäure enthaltenden rauchlosen Pulvern sind dazu oft 4—5 Stunden nöthig. Endlich oxydirt man vollständig mit ein wenig Kaliumpermanganat. Dies kann sehr beschleunigt werden, wenn man etwa 15 Minuten nach Beginnen des Kochens 5—10 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzufügt. Nach beendigter Oxydation wird das Fläschchen gekühlt, und sein Inhalt nebst 200 ccm

Wasser und etwas Zink oder Platin zur Vermeidung des Stossens in ein Destillationsfläschchen gegeben. Man fügt etwas Kaliumsulfatlösung hinzu, um Quecksilberverbindungen zu zersetzen, und dann genügend Aetzkali, um den Inhalt alkalisch zu machen. Man destillirt in $^1/_2$ N.-Säure und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Ammoniak.

Man bestimmt ferner den Schmelzpunkt nach einer der üblichen Methoden, welcher für reine Pikrinsäure 122,5° ist. Sodann bestimmt man die Feuchtigkeit in der üblichen Weise, die mineralischen Bestandtheile durch Verbrennen in einer offenen Schale und den Schwefelsäuregehalt durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und Titriren. Weiter kocht man 10 g Pikrinsäure in 150 ccm Wasser während 10 Minuten und wägt den filtrirten und bei 70° getrockneten Rückstand als Unlösliches. Endlich bestimmt man die Stabilität durch die Wärmeprobe. Von guter Pikrinsäure wird verlangt, dass sie nicht mehr als 0,3 % Feuchtigkeit, 0,3 % mineralische Bestandtheile und 0,2 % freie und kombinirte Schwefelsäure, sowie 0,2 % unlösliche Bestandtheile enthalte. Für die Wärmeprobe werden in England 30 Minuten bei 160° F. ($71^1/_9$° C.) verlangt. Bei der Analyse der Pikrinsäure enthaltenden nicht gelatinirten Stoffe extrahirt man die Pikrinsäure durch Aether und bestimmt den Rest in üblicher Weise.

V. Rauchloses Pulver.

Eine einheitliche Methode zur Prüfung von rauchlosen Pulvern konnte bisher nicht aufgestellt werden, weil fast in jedem Lande die Prüfung nach besonderen, von den einzelnen Regierungen festgestellten Normalien stattzufinden hat, und weil auch die Zusammensetzung vielfach wechselt. Wie immer die Untersuchung stattfinden mag, ist es vor Allem nöthig, das Pulver durch Zerkleinern vorzubereiten. Dies geschieht am besten in einer Mühle nach Art der Kaffeemühlen mit stählernem Reibkegel. Die Mühle soll so eingerichtet sein, dass sämmtliche Theile derselben durch einfaches Lösen einiger Schrauben sofort herausgenommen und gereinigt werden können. Um sicher zu gehen, dass keinerlei Verunreinigungen von der Mühle in das Pulver gelangen, lässt man zuerst eine kleine Menge hindurchgehen und giebt sie bei Seite. Die sodann gemahlene eigentliche Probe lässt man durch ein Siebsystem hindurchgehen und verwendet blos das Siebgut von mittlerer Feinheit. Eventuell kann man auch das gemahlene Pulver mit einem starken Magneten bestreichen, falls man befürchtet, es seien kleine Eisentheilchen von der Mühle abgebrochen worden. Das Pulver wird sodann im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz ausgesetzt, ferner ein

aliquoter Theil zwischen 60 und 70° zur Entfernung allen Lösungsmittels getrocknet. Bei nitroglycerinhaltigen Pulvern soll die Trocknung bei 60° nicht länger als eine Stunde dauern, weil sonst auch Nitroglycerin verdampft wird. Jeder ferneren Untersuchung wird sodann eine Auflösung des Pulvers voranzugehen haben. Am besten geschieht dies mit Aceton, und wenn die Lösung sodann mit Wasser stark verdünnt wird, so lässt sich qualitativ in der für Gelatinedynamit angegebenen Weise auf Nitrocellulose, Nitroglycerin und sonstige Bestandtheile prüfen.

Zur quantitativen Analyse ist es meist vortheilhaft, die Lösung stufenweise vorzunehmen. Man wird z. B. bei einem Pulver, welches Nitroglycerin, Nitrobenzol, Nitrotoluol und dergleichen enthält, zuerst das Nitroglycerin u. s. w. durch Aether extrahiren, indem man eine gewogene Menge im Soxhlet'schen Apparate behandelt, oder besser in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen unter häufigem Umschütteln bis zu vollständiger Lösung stehen lässt, und sodann unter wiederholtem Nachwaschen mit Aether filtrirt. In dem Rückstande wird man sodann durch Ausziehen mit Aetheralkohol die lösliche Nitrocellulose bestimmen, und den verbleibenden unlöslichen Theil in der üblichen Weise zur Bestimmung von unlöslicher Nitrocellulose und nicht nitrirter Cellulose behandeln. Die Analyse kann natürlich beschleunigt werden und unter Umständen besser übereinstimmende Resultate erzielt werden, wenn man aliquote Theile zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile für sich verwendet. Reines Schiesswollpulver wird wie Schiessbaumwolle untersucht. Den Stickstoffgehalt untersucht man mit dem Gasvolumeter, wobei der von Lunge angegebene syphonartige Ansatz (Bd. I, S. 126, Fig. 43) vortheilhaft zu verwenden ist, da rauchloses Pulver sich nur langsam in Schwefelsäure löst.

VI. Knallquecksilber und Zündsätze.

Hauptsächlich angewendet wird das Knallquecksilber, jedoch selten allein, sondern mit Salpeter, Schwefel, chlorsaurem Kali oder Mehlpulver vermengt. Ist der Knallsatz in Zündhütchen eingeladen, so löse man denselben durch leichtes Drücken mit einer Flachzange vorsichtig von der Kupferhülse ab, wobei man zum Schutze des Körpers die rechte Hand, welche allein diese Arbeit besorgt, mit einem Handtuche mehrmals umwickelt, Zange und Zündhütchen mit dem Ende desselben mehrmals bedeckt und, die Oeffnung des Zündhütchens nach unten haltend, den losgelösten Knallsatz sofort fallen macht. Man bestimmt das Knallquecksilber durch Auflösen in Ammoniak bei 30—35°. Die Bestandtheile des Rückstandes sind dann nach dem beim Schiesspulver angegebenen Verfahren einzeln zu finden.

Die Trennung und Bestimmung des aus Antimon und chlorsaurem Kali bestehenden Knallsatzes erfolgt einfach durch Lösen des chlorsauren Kalis.

Die übrigen Knallsätze haben nur geringe industrielle Bedeutung.

VII. Stabilitäts- und Wärmeproben.

In den meisten Ländern ist es bisher vorgeschrieben gewesen, dass Explosivstoffe auf ihre Neigung zur Zersetzung in der Wärme geprüft werden. Fast überall verwendet man Jodkaliumstärkekleisterpapier als Indikator für die entwickelte salpetrige Säure, in Deutschland Jodzinkstärkekleisterpapier, welches nach Untersuchung des Verfassers ungefähr ein Drittel empfindlicher ist als das Jodkaliumpapier. Die Probe wird nach der britischen Vorschrift wie folgt ausgeführt.

I. Allgemeine Instruktionen.

Erforderliche Apparate. 1. Ein Wasserbad, bestehend aus einem kugelförmigen Glas- oder Kupfergefäss *A* (Fig. 83) von ungefähr 8 Zoll Durchmesser mit einer Oeffnung von ungefähr 5 Zoll. Das Bad ist mit Wasser bis zu $^1/_4$ Zoll vom Rande gefüllt. Es hat einen losen Deckel *B* von Kupferblech von ungefähr 6 Zoll Durchmesser und ruht auf einem Dreifussgestelle *C* von 14 Zoll Höhe, welches mit einem groben Eisendrahtsiebe *E* bedeckt und mit einem Mantel aus dünnem Weissblech oder Kupfer *D* umgeben ist. Innerhalb des letzteren ist ein Argandbrenner *F* gestellt mit einem Glascylinder. Der Deckel *B* hat vier Löcher (wie in Fig. 83a ersichtlich) angeordnet. Loch No. 4 nimmt den Thermoregulator[1]), No. 3 das Thermometer, No. 1 und 2 die Probirgläschen auf, welche die Schiessbaumwolle oder andere zu prüfende Materialien enthalten. Um die Löcher 1 und 2 sind an der unteren Seite des Deckels drei Stücke Messingdraht mit ein wenig konvergirenden Enden angelöthet (s. Fig. 83b). Diese wirken wie Federn und gestatten, die Probirgläschen leicht in bestimmter Lage zu fixiren und daraus zu entfernen.

2. Ein Scheibler'scher oder Page'scher Thermoregulator.
3. Zwei Leclanché-Batteriezellen. } Falls Scheibler's Thermo-
4. Einige Yards isolirten Kupferdrahtes. } regulator verwendet wird.

[1]) Der Thermoregulator wird gegenwärtig nicht mehr verwendet, da es vollkommen möglich ist, mit dem Argandbrenner allein die Temperatur innerhalb eines Grades gleichmässig zu erhalten. Auch genügt es, statt des Dreifussgestelles und Argandbrenners einen gewöhnlichen Petroleumofen zu verwenden.

5. Probirgläschen von $5^1/_4$ bis $5^1/_2$ Zoll Länge und von solchem Durchmesser, dass dieselben 20 bis 22 ccm Wasser fassen, wenn bis zu einer Höhe von 5 Zoll angefüllt.

6. Kautschukstöpsel, welche in die Probirgläschen passen und eine Anordnung zum Halten des Probepapiers tragen, nämlich eine dünne Glasröhre, welche durch die Mitte des Stöpsels geht und zu einem Haken ausgezogen ist oder in einen Haken aus Platindraht endigt (Fig. 84).

Fig. 83.

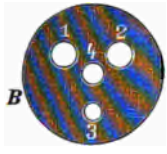


Fig. 83 a.

Fig. 83 b.

Fig. 84.

7. Ein Thermometer mit einer Skala von 30 bis 212° F.

8. Eine Minutenuhr.

Erforderliche Materialien. A. Probepapier. Das Probepapier wird wie folgt bereitet: 45 grains (3 g) weisser Maisstärke, welche vorher mit kaltem Wasser gewaschen wurde, werden zu $8^1/_2$ Unzen (250 ccm) destillirten Wassers gegeben. Die Mischung wird umgerührt, bis zum Kochen erhitzt und 10 Minuten langsam kochen gelassen. 15 grains (1 g) reines Jodkalium — nämlich solches, welches aus Alkohol umkrystallisirt wurde — werden in $8^1/_2$ Unzen (250 ccm) destillirten Wassers aufgelöst; die zwei Lösungen werden gründlich gemischt und abgekühlt. Streifen oder Blätter von weissem englischen Filterpapier, welches vorher mit Wasser gewaschen und wieder getrocknet wurde, werden in die so bereitete Lösung getaucht und darin mindestens 10 Sekunden lang belassen. Man lässt sie sodann an einem von Labora-

toriumsgasen und Staub freien Platze abtropfen und trocknen. Die oberen und unteren Enden der Streifen oder Blätter werden abgeschnitten und das Papier in wohlverstopften oder verkorkten Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt[1]). Die Dimensionen der Probepapierstücke sind ungefähr 0,4 Zoll × 0,8 Zoll (10 mm auf 20 mm).

B. Normalfarbepapier. Eine Lösung von Karamel in Wasser wird in solcher Koncentration gemacht, dass, wenn dieselbe 100 mal verdünnt wird (10 ccm zu 1 Liter aufgefüllt), die Färbung dieser verdünnten Lösung gleich sei der Färbung, welche durch das Nessler'sche Reagens in 100 ccm Wasser erzeugt wird, die 0,000075 g Ammoniak oder 0,00023505 g Ammoniumchlorid enthalten. Mit dieser Karamellösung werden mit Hülfe einer reinen Gänsekielfeder Striche auf Streifen weissen Filterpapiers gezogen[2]). Wenn die so erzeugten Striche trocken sind, wird das Papier in Streifen von derselben Grösse, wie das vorhin beschriebene Probepapier geschnitten, und zwar so, dass jedes Stück eine braune Linie querüber nahe der Mitte der Länge besitzt, und nur solche Streifen werden aufbewahrt, in welchen die braune Linie eine Breite von $^1/_2$ bis 1 mm besitzt.

II. Prüfung von Dynamit, Sprenggelatine und anderen Explosivstoffen der ersten Abtheilung der Nitrokörperklasse.

A. Dynamit u. s. w. Nitroglycerinpräparate, von welchen das Nitroglycerin in der unten beschriebenen Weise extrahirt werden kann, müssen die folgende Probe bestehen, sonst werden dieselben als nicht mit „vollständig gereinigtem" Nitroglycerin erzeugt angesehen, wie dies die Licenz bestimmt. Die Probe jedoch, obgleich sie gegenwärtig als die wichtigste angesehen wird, soweit die Reinheit des Nitroglycerins in Betracht kommt, ist nur eine von mehreren, welchen ein gegebenes Muster einer Nitroglycerinmischung genügen muss, um deren Uebereinstimmung mit der Definition in der Licenz festzustellen. Obgleich diese

[1]) Wenn das Papier frisch bereitet ist, und so lange es sich in gutem Zustande befindet, erzeugt ein Tropfen verdünnter Essigsäure, welcher auf das Papier mit einem Glasstabe gebracht wird, keine Färbung. Im Verlaufe der Zeit jedoch und je stärker das Licht ist, welchem das Papier ausgesetzt wird, desto früher wird ein Tropfen Säure eine braune oder bläuliche Färbung erzeugen (eine einzige Stunde direkten Sonnenlichtes ruft einen deutlichen Effekt hervor), und sobald dies der Fall ist, soll das Papier weggeworfen werden. Es ist deshalb rathsam, nicht zu viel von dem Probepapier auf einmal herzustellen, sondern es ungefähr jeden Monat neu zu bereiten.

[2]) Dieses Papier muss vor Allem sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen werden, um alle Spuren vom Bleichen der Substanz zu entfernen, und dann getrocknet werden.

Probe gegenwärtig als Regel und Definition für die Bedeutung des Ausdruckes „vollständig gereinigt“ angenommen ist, kann sie nichtsdestoweniger geändert oder ersetzt werden, falls nach der Ansicht des Ministeriums des Innern eine solche Aenderung zu irgend welcher Zeit nothwendig erscheint.

Erforderlicher Apparat: Ein Trichter von 2 Zoll Durchmesser und ein Messcylinder, welcher in Grains eingetheilt ist.

Art des Vorganges: Ungefähr 300 bis 400 Grains (20 bis 25 g) fein vertheilten Dynamites werden in den Trichter gegeben, welcher vorher mit etwas frisch geglühtem Asbest leicht verstopft wird. Die Oberfläche wird mit Hülfe einer flachköpfigen Glasstange oder eines Stöpsels glatt gemacht und etwas reingewaschene und getrocknete Kieselguhr über dieselbe etwa $^1/_2$ Zoll hoch ausgebreitet. Aus einer Waschflasche wird sodann destillirtes Wasser vorsichtig auf diese Kieselguhr getropft, und sobald der erste Theil aufgesaugt ist, wird mehr hinzugefügt. Das wird wiederholt, bis genügend Nitroglycerin in dem graduirten Messgefässe unterhalb aufgefangen wurde. Sollte mit dem Nitroglycerin etwas Wasser durchgegangen sein, so wird es mit einem Stück Löschpapier entfernt und das Nitroglycerin, wenn nöthig, durch ein trockenes Papierfilter filtrirt.

Ausführung der Probe: Das Thermometer wird so befestigt, dass es durch den Deckel des Wasserbades in das Wasser (welches stets auf einer Temperatur von 160° F. erhalten wird) $2^3/_4$ Zoll tief eintaucht, 50 Grains (3,240 g) Nitroglycerin, welche versucht werden sollen, werden in ein Probirglas so eingewogen, dass die Seiten der Röhre nicht beschmutzt werden. Ein Probirpapier wird an dem Haken der Glasstange so befestigt, dass, wenn es in das Probirgläschen eingesteckt wird, es in vertikaler Stellung sich befindet. Eine Mischung von einem Theile destillirten Wassers und einem Theile Glycerin in genügender Menge, um die obere Hälfte des Papiers zu befeuchten, wird nun an den oberen Rand des Probirpapiers mit Hülfe eines Kameelhaarpinsels aufgegeben. Der Stöpsel, welcher die Stange und das Papier trägt, wird in dem Probirgläschen befestigt und die Lage des Papieres so gerichtet, dass dessen unterer Rand etwa zur Hälfte in die Röhre hinabreicht. Diese wird sodann durch eines der Löcher in dem Deckel so tief eingelassen, dass der untere Rand des befeuchteten Theiles des Papieres ungefähr $^5/_8$ Zoll oberhalb der Oberfläche des Deckels sich befindet. Die Probe ist beendigt, wenn die schwachbraune Linie, welche nach einiger Zeit an der Scheidelinie zwischen dem trockenen und feuchten Theile des Papieres erscheint, in Farbe der braunen Linie des Normalfarbepapiers gleich ist. Das zu prüfende Nitroglycerin wird nicht als „vollständig gereinigt“ nach den Bedingungen der Licenz angesehen,

wenn die zur Erzeugung der Normalfarbe nöthige Zeit, wie oben beschrieben, nicht mindestens 15 Minuten beträgt[1]).

B. Sprenggelatine, Gelatinedynamit und ähnliche Präparate. 50 Grains (3,240 g) Sprenggelatine werden mit 100 Grains (6,480 g) Talkpulver gründlich gemischt[2]). Die Mischung wird allmählich in ein Probirgläschen von den oben für die Dynamitwärmeprobe beschriebenen Dimensionen eingeführt, indem man dabei leicht auf den Tisch klopft, während man die auf einander folgenden Theile der Mischung in die Röhre einführt, so dass, wenn die Röhre die gesammte Mischung enthält, sie bis zu $1^3/_4$ Zoll ihrer Höhe angefüllt sei. Das Probepapier wird sodann eingefügt und Wärme in der oben für die Dynamitprobe vorgeschriebenen Weise angewendet, und das zu prüfende Muster muss eine Temperatur von 160° F. ($71^1/_9$° C.) 10 Minuten lang bestehen, bevor es eine Färbung des Probepapiers bewirkt, welche in der Farbe der Normalfarbenprobe entspricht, die für die Resultate der Dynamitwärmeprobe maassgebend ist.

III. Prüfung von Schiessbaumwolle, Schultze-Pulver, E. C.-Pulver, und anderen Explosivstoffen der zweiten Abtheilung der Nitrokörperklasse.

A. Gepresste Schiessbaumwolle, Tonit, u. s. w. Von der Mitte der Patrone entnimmt man durch leichtes Schaben genügend Material, um für zwei oder mehr Versuche zu dienen, und wenn noth-

[1]) In Fabrikslaboratorien, wo man viele Proben im Tage durchzuführen hat, zieht man gewöhnlich grössere Wasserbäder vor und wägt auch das Nitroglycerin nicht ein, sondern richtet sich eine Pipette her, welche ungefähr 50 Grains (3,240 g) bis zur Marke fasst und deren Inhalt auf den Boden des Probirgläschens tropfen gelassen wird. Das Probirpapier darf niemals mit den Händen berührt werden, weil die geringste Unreinigkeit an demselben das Papier beeinflusst. Man thut deshalb gut, ein grosses Stück Kork vorräthig zu halten, auf welches das Probirpapier aus dem Vorrathsglase mit Hülfe einer Pincette gebracht wird, während man mit einer zweiten Pincette zuerst ein Loch in das Papier sticht und dann in dieses Loch den Glashaken einhängt. Die Glycerinmischung kann man dann mit einem Glasstabe auf das Papier bringen, und es genügt gewöhnlich ein kleiner Tropfen zu diesem Zwecke. (Anm. d. Verfassers.)

[2]) Dies ist leicht auszuführen, indem man die zwei Materialien in einem hölzernen Mörser mit einem hölzernem Pistill sorgfältig verarbeitet.

Das Talkpulver soll von guter Handelsqualität sein, und nachdem es sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen und in einem Wasserbade getrocknet wurde, soll es unter einer Glaglocke feuchter Luft ausgesetzt werden, bis es ungefähr 0,5% Feuchtigkeit aufgenommen hat. Es soll dann zum Gebrauche in Flaschen aufbewahrt werden, und mit gewöhnlicher Aufmerksamkeit wird die Grenze von 0,5% Feuchtigkeit bei der Aufbewahrung dauernd erhalten werden können.

wendig wird es noch weiter vertheilt, indem man es zwischen den Fingern reibt. Das so erzeugte feine Pulver wird in einer dünnen Lage auf einer Papiertasse von 6 Zoll auf $4^1/_2$ Zoll ausgebreitet, welche in einen Wassertrockenschrank gestellt und soweit möglich auf 120° F. ($48^8/_9$° C.) erhalten wird. Die Drahtgitterabtheilungen in dem Ofen sollen etwa 3 Zoll von einander entfernt sein. Man lässt das Muster 15 Minuten lang in dem Ofen stehen, dessen Thür weit offen gelassen wird. Nach Ablauf von 15 Minuten wird die Tasse entfernt und zwei Stunden lang der Zimmerluft ausgesetzt, und während dieser Zeit wird das Muster auf der Tasse mit der Hand gerieben, um es auf einen feinen und gleichmässigen Grad der Vertheilung zu bringen.

Ausführung der Probe: Der Deckel des Wasserbades wird mit dem Thermoregulator versehen, welcher durch das mittlere Loch No. 4 eingefügt wird. Das Thermometer wird in das Loch No. 3 eingesetzt. Das Wasser in dem Bade wird auf 150° F. ($65^5/_9$° C.) erhitzt und der Regulator so gestellt, dass diese Temperatur erhalten bleibt. 20 Grains (1,296 g) des zu prüfenden Musters werden ausgewogen in das Probirgläschen gegeben und leicht niedergedrückt, bis das Muster so nahe als möglich einen Raum von $1^5/_{16}$ Zoll in dem Probirgläschen von den angegebenen Dimensionen einnimmt. Ein Probepapier wird an dem Haken des Glasstabes in der Röhre befestigt und befeuchtet, indem man den oberen Rand mit einem Tropfen destillirten Wassers berührt, welches 50% Price's Glycerin (doppelt destillirtes Glycerin) enthält. Die verwendete Menge von Flüssigkeit muss gerade genügen, um ungefähr die Hälfte des Papiers zu befeuchten. Der den Stab und das Probepapier tragende Stöpsel wird sodann in dem Probirgläschen befestigt und dieses letztere in das Wasserbad, auf eine Tiefe von $2^1/_2$ Zoll vom Deckel gemessen, eingesteckt. Der Regulator uud das Thermometer werden gleichfalls auf diese Tiefe eingefügt, das Probepapier wird nahe dem oberen Theile des Probirgläschens gehalten, aber frei vom Stöpsel, bis das Probirglas etwa fünf Minuten lang eingetaucht war. Um diese Zeit wird ein Ring von Feuchtigkeit sich an der Wand des Probirgläschens, ein wenig oberhalb des Deckels des Wasserbades, niedergeschlagen haben. Der Glasstab wird sodann heruntergelassen, bis der untere Rand des befeuchteten Theiles des Papiers auf demselben Niveau ist, wie der Untertheil des Feuchtigkeitsringes im Probirgläschen. Das Papier wird nun sorgfältig beobachtet; die Probe ist zu Ende, wenn eine sehr schwache braune Färbung an der Scheidelinie zwischen dem trocknen und feuchten Theile des Papieres erscheint. Der Zeitzwischenraum zwischen der ersten Einführung des Probirglases mit dem Muster von Schiessbaumwolle in das Wasser bei 150° F. ($65^5/_9$° C.) und der ersten Erscheinung einer Färbung des Papieres bildet die Probe, und dieser

Zeitunterschied darf nicht weniger als 10 Minuten betragen, sonst wird das Muster nicht als genügend gereinigt angenommen.

B. Schultze-Pulver, E. C.-Pulver, Kollodiumwolle u. s. w. Eine genügende Menge des Musters ohne weitere mechanische Vertheilung wird in dem Trockenofen, wie oben, getrocknet und dann zwei Stunden lang der Luft ausgesetzt. Die Probe, wie oben für gepresste Schiessbaumwolle angegeben, wird sodann ausgeführt. Die geringste Dauer der Probe ist dieselbe, nämlich 10 Minuten.

IV. Wärmeprobe für Cordit.

(Analog auch für ähnliche rauchlose Pulver.)

Von einem Ende einer jeden Schnur Cordit, welche für die Probe gewählt wird, werden Stücke von $^1/_2$ Zoll Länge abgeschnitten; bei dickerem Cordit wird jedes Stück noch weiter in ungefähr 4 Theile zerschnitten (bei Blättchen oder Würfelpulver wird in derselben Weise eine Zerkleinerung vorgenommen). Die so zerschnittenen Stücke werden zwei- oder dreimal in einer Mühle (einer kleinen Kegelmühle) vermahlen, wobei der zuerst durchgehende Theil bei Seite gethan wird, weil er von der Mühle fremde Substanzen enthalten kann. Das gemahlene Material wird durch eine Garnitur von drei Sieben gehen gelassen. Der durch das obere Sieb durchgegangene und von dem zweiten zurückgehaltene Theil wird für die Probe benutzt. Nach jedesmaligem Mahlen eines Pulvers muss die Mühle auseinandergenommen werden, und sorgfältig gereinigt werden. Zur Ausführung der Probe werden 25 Grains (1,620 g) des Cordits unter leichtem Schütteln in das Probirgläschen gegeben, mit einem Probepapiere, wie vorhin beschrieben, versehen und mit Glycerin befeuchtet. Das Wasser im Wasserbade wird auf einer Temperatur von 180° F. (82 $^2/_9$° C.) erhalten. Der untere Rand des befeuchteten Theiles des Papieres soll ungefähr $^5/_8$ Zoll über der Oberfläche des Deckels stehen. Die braune Linie auf dem Probepapiere darf nicht vor 15 Minuten erscheinen.

V. Guttmann's Indikator für die Wärmeprobe.

Der Verfasser hat nachgewiesen[1]), dass die Jodkaliumprobe für sehr viele rauchlose Pulver und eine Anzahl anderer Explosivstoffe nicht verwendbar ist, weil dieselben Bestandtheile enthalten, welche die Probe maskiren, indem sie das frei werdende Jod sofort binden. Er hat deshalb folgende Diphenylaminprobe vorgeschlagen:

Man giebt 0,100 g krystallisirtes Diphenylamin in 50 ccm verdünnte

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897, 233 u. 265 ff.

Schwefelsäure (10 ccm koncentrirte Schwefelsäure und 40 ccm destillirtes Wasser) und erwärmt in einem Wasserbade auf 50 bis 55°. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diphenylamin und löst sich sofort in der verdünnten Schwefelsäure. Nach mehrmaligem Schütteln wird der Kolben herausgenommen, abgekühlt und dem Inhalte 50 ccm doppelt destillirtes Glycerin zugefügt und das Ganze gehörig durchgeschüttelt. Wenn die Lösung an einem dunklen Orte aufbewahrt wird, so hält sie sich drei Monate lang vollkommen brauchbar. Wird ein Streifen von gewöhnlichem, gut gewaschenem und getrocknetem Filterpapiere mit dieser Diphenylaminlösung von obenher zu einem Viertel benetzt, so wird sie in dem Probirglase bei der geringsten Spur von salpetriger Säure eine grünliche Farbe annehmen, die allmählich dunkler wird, und dann einen scharf auftretenden dunkelblauen Streifen an der Trennungslinie zwischen Indikator und Papier ergiebt.

Gegen diese Probe wurde von einigen Seiten eingewendet, dass die Reaktion häufig gar nicht oder nur schwierig zu erhalten sei. Es hat deshalb F. Hoitsema vorgeschlagen, man solle die Probe eine Viertelstunde lang erhitzen und dann sämmtliche entwickelte Gase in eine koncentrirtere Lösung von Diphenylamin überführen. Eine solche Probe hätte jedoch nur ganz relativen Werth. Es wird sich wahrscheinlich am besten empfehlen, nach dem schon vor vielen Jahren von Hess gemachten Vorschlage die entwickelten Gase konstant abzusaugen und auf mit Diphenylaminlösung benetzte Glaswolle (nach Hoitsema) zu führen. Verfasser hofft bald darüber berichten zu können. Giovanni Spica[1]) hat neuerlich versucht, das auch vom Verfasser ins Auge gefasste salzsaure Metaphenylendiamin in tausendfacher Verdünnung in Wasser ohne weiteren Zusatz als Indikator zu verwenden. Er stellt Papierstreifen wie beim Jodkaliumpapier her, und im Augenblicke der Verwendung benetzt er dieselben theilweise mit einer Lösung von Zucker in 5 Th. Wasser, die durch Kochen auf $^1/_{10}$ ihres Volumens eingedickt wurde. Dieser Indikator ist so empfindlich, dass die bisher untersuchten Pulver die Reaktion sämmtlich in 5 Minuten gaben, und Spica scheint deshalb zu beabsichtigen, die Temperatur auf 50° herabzusetzen, um auf diese Weise einen etwas längeren Zeitraum für Beobachtung und Irrthümer verstreichen zu lassen. Eingehendere Versuche mit dieser Methode sind zur Zeit noch ausständig.

In Holland, Oesterreich, u. s. w. macht man auch eine direkte Stabilitätsprobe, indem man Proben des Explosivstoffes in leicht verschlossenen Wägegläschen bei Temperaturen zwischen 100 und 135° acht Tage lang aussetzt und die Zeit notirt, wann salpetrige Dämpfe erscheinen.

[1]) Atti del reale istituto Veneto di scienze, 1889—99, T. LVIII, 2. Theil.

Zündwaaren.

Von

Wladimir Jettel.

Die Zündwaarenfabrikation zerfällt in zwei Haupttheile: in die Bearbeitung des Holzes und in die eigentliche Herstellung der Zündhölzer.

Das Holz wird mit Hülfe von Maschinen in die Form von runden oder vierkantigen Stäbchen (technisch Holzdraht genannt) gebracht. Bei den runden Hölzchen wird mit der Hobelmaschine das Holz durch cylindrische Röhrchen — die Hobeleisen — gepresst, wodurch eine Verdichtung der Oberfläche stattfindet und das Holz einen Theil seiner Porosität verliert. Die vierkantigen Hölzer werden von dem Rundstamme durch eine drehbankähnliche Maschine geschält und geschnitten, weshalb bei diesen eine Verminderung der Porosität nicht stattfindet. Hieraus ergiebt sich eine Verschiedenheit der Fähigkeit, geschmolzene Fettmassen aufzusaugen und darum werden die gehobelten runden Drähte hauptsächlich zur Fabrikation der Phosphorhölzer, die geschälten Drähte zur Herstellung der Sicherheitshölzer verwendet.

Das Paraffin oder ein anderer Fettstoff darf an der Oberfläche des Holzdrahtes nicht in einer dicken Schicht haften, weil an dieser der Zündkopf nicht festsitzen würde, sondern muss in das Holz eindringen: dies ist aber nur möglich bei Verwendung von porösem Holz. Der Schwefel dagegen legt sich nur an der Oberfläche des Holzdrahtes an, der Zündkopf haftet an demselben sehr fest und bei dem Entzünden brennt der Schwefel langsam Schicht für Schicht ab, wodurch das Holz zugleich erwärmt wird und sich sicher entzündet.

Zum Hobeln eignet sich Fichten-, Tannen- und Föhren- (Kiefern-) Holz, zum Schälen das Holz der Espe (oder Aspe), Pappel, Linde, Birke, zum Theil auch der Fichte oder Tanne, wenn dasselbe vorher gedämpft wird. Da sämmtliche Holzarten in mehr oder weniger frischem Zustande verarbeitet werden, muss aller Holzdraht vor der weiteren

Verwendung gut getrocknet werden. Der Holzverlust bei Herstellung der Drähte ist ein ziemlich bedeutender und beträgt beim Hobeln 50—60, beim Schälen 30—35 %.

Der Holzdraht wird durch die Einlegemaschinen in Rahmen gelegt, in welchen die Hölzer alle weiteren Proceduren bis zum Verpacken durchmachen. Die vollgelegten Rahmen werden vor dem Schwefeln oder Paraffiniren auf einem Plattenofen vorgewärmt, damit sich der Schwefel nicht als zu dicke Schicht anlegt, resp. das Paraffin gut eingesogen wird. Ein etwaiger Ueberschuss wird durch Abklopfen oder Abschwenken beseitigt. Bei den Phosphorhölzern geschieht das nun folgende Tunken in die Zündmasse in der Regel mit Tunkmaschinen, welche den Abzug der sich entwickelnden Phosphordämpfe ermöglichen. Die getunkten Hölzer werden dann in den Trockenkammern bei gelinder Wärme getrocknet. Auch die Trockenkammern müssen mit gut ventilirenden Luftabzügen versehen sein. Die Frage, ob es hygienisch zweckmässiger sei, warme, mit Leim hergestellte oder kalt zu vertunkende Phosphorzündmassen zu verwenden, ist zur Zeit noch eine offene. Es ist richtig, dass eine warme Zündmasse während des Tunkens mehr Phosphordämpfe entwickelt, dafür trocknet die Leimmasse aber viel rascher und die fertigen Zündhölzer verbreiten weniger Phosphordämpfe als die mit Gummi, Dextrin etc. hergestellten, kalt vertunkten Mennigezündmassen, trotzdem diese in der Regel einen weit geringeren Phosphorgehalt als jene besitzen. Immerhin lässt sich beweisen, dass in gut eingerichteten Fabriken bei Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften die Gefahr der Erkrankung an Phosphornekrose für die Arbeiter eine sehr geringe ist. Nach den Jahresberichten der königlich preussischen Gewerberäthe und Fabrikinspektoren treten pro Jahr in sämmtlichen Fabriken Preussens im Durchschnitt 2—3 Fälle von Nekrosenerkrankungen ein. Die Phosphorzündmassen enthalten ausser dem Bindemittel und weissen Phosphor noch Sauerstoff abgebende Substanzen und Füllstoffe.

Die nur an bestimmten Reibflächen entzündlichen Sicherheitszündmassen bestehen aus dem Bindemittel, chlorsaurem Kali und anderen die Verbrennung befördernden Stoffen, wie Schwefel, doppeltchromsaurem Kali etc. und den Füllstoffen. Während die Phosphorzündmassen ohne Explosion ruhig abbrennen, sind alle Sicherheitszündmassen explosiv, und die Herstellung einer guten Zündmasse ist nur durch eine solche Zusammensetzung möglich, welche die Explosionsfähigkeit so weit abschwächt, dass eine ruhige und langsamere Verbrennung stattfindet, durch welche allein eine sichere Entzündung des Paraffins ermöglicht wird. Die Sicherheitszündmassen setzen immer noch die Verwendung von amorphem Phosphor voraus; da das Bestreben nun dahin geht, den Phosphor in jeder Form aus der Zündwaarenfabrikation zu entfernen

und andererseits die Eigenschaft der Sicherheitshölzer, nur an einer bestimmten Reibfläche zu zünden, vielfach als Unvollkommenkeit aufgefasst wird, hat man sich in neuerer Zeit bemüht, phosphorfreie Zündhölzer, die sich an jeder Reibfläche entzünden, zu fabriciren.

Obwohl nun die Zahl der für solche Zündmassen erlangten Patente heute schon eine ganz beträchtliche ist und fortwährend neue Recepte auftauchen, ist man zu abschliessenden Resultaten noch nicht gelangt. Die Schwierigkeit liegt in der Sache selbst. Wir haben nur einen einzigen Ausgangspunkt: das chlorsaure Kali. Es kommt nun darauf an, dieses mit solchen Stoffen zusammenzubringen, dass durch Reibung eine Entzündung stattfindet; daraus erhellt, dass das Gemenge sehr explosiver Natur sein muss. Um diese Explosion nun so weit zu verlangsamen, als es für den vorliegenden Zweck erforderlich ist, müssen indifferente Stoffe zugegeben werden. Aus allen Beispielen ergiebt sich jedoch, dass die Grenze zwischen mehr und weniger Füllstoff eine sehr enge ist, ein geringer Mehrzusatz macht die Hölzer fast unentzündlich, bei etwas weniger Füllstoff bleibt die Masse noch explosiv.

In Dänemark besteht schon seit vielen Jahren das Phosphorverbot und werden daselbst nur Sicherheitszündhölzer fabricirt und verwendet. In der Schweiz ist seit Juni 1899 gleichfalls das Phosphorverbot eingeführt und Belgien, sowie Frankreich dürften bald nachfolgen. Beschränkte man sich darauf, dann nur Sicherheitshölzer herzustellen, so wäre die Frage leicht gelöst; zweifelhaft wird die Lösung jedoch, sobald an die Fabrikation überall entzündlicher Hölzer gedacht wird. Der allgemeinen Einführung der Fabrikation von Sicherheitshölzern stellt sich überdies die immer schwieriger werdende Beschaffung genügender Quantitäten von schälbarem Aspenholz hindernd in den Weg.

Die Prüfung der Rohmaterialien wird sich der Reihe nach beschäftigen mit 1. dem Phosphor, 2. den sauerstoffabgebenden Körpern und den Füllstoffen, 3. Schwefel und den Fettstoffen und 4. mit den Bindemitteln.

1. Phosphor.

In den Handel wird der gewöhnliche Phosphor als Stangen- und Stücken- oder Keilphosphor gebracht in Büchsen, die mit Wasser gefüllt sind. Um das Einfrieren zu verhüten, wird dieses mit etwas Weingeist versetzt. Von den Zündwaarenfabriken wird fast ausschliesslich nur Keilphosphor verwendet. Von den deutschen und österr.-ungarischen Fabriken werden zusammen jährlich ca. 2500 Metercentner Phosphor verarbeitet.

Während bis vor ca. zwei Jahren die Fabrikation von Phosphor nur in wenigen Händen lag, hat sich dies Verhältniss heute zum Vor-

theil der Konsumenten wesentlich geändert. Bis zu jener Zeit bestanden nur die Fabriken von Albright & Wilson in Oldbury bei Birmingham, Jaquand-Coignet in Lyon, A. B. Tupizin in Perm und W. Allens in Philadelphia, von welchen die drei ersteren, durch ein Kartell vereinigt, den Preis der Phosphorsorten willkürlich festsetzten. Der Versuch, durch Einfuhr von amerikanischem Phosphor den Ring der drei europäischen Fabriken zu durchbrechen, wurde zwar im Jahre 1896 gemacht, scheiterte jedoch in Folge der geringeren Qualitätseigenschaften des amerikanischen Phosphors.

Die von A. Rossel und Leon Frank[1]) ausgearbeitete Methode der Phosphordarstellung durch Glühen von Phosphorsäuresalzen mit Aluminium und Kieselsäure bei verhältnissmässig niedriger Temperatur scheint in der Praxis nicht zur Ausführung gelangt zu sein, um so weniger, als fast gleichzeitig die elektrolytischen Methoden an Bedeutung gewannen. Nach dem in den Oldbury- und Niagarawerken eingeführten Verfahren von Readman-Parker[2]) wird der Phosphor dadurch hergestellt, dass natürliche Phosphate, innig gemischt mit Kohle und passenden Flussmitteln, in dem elektrischen Ofen erhitzt werden vermittelst eines elektrischen Stromes, der zwischen zwei Kohlenpolen durch die Masse hindurchgeht. Durch dies Verfahren sollen 80—90 % des Phosphorgehaltes der Rohmaterialien gewonnen werden. Ausserdem fabriciren die Chemische Fabrik Griesheim, die von Vernier bei Genf, sowie die Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler in Frankfurt a. M. Phosphor auf elektrolytischem Wege und dürfte die Zahl dieser Fabriken noch fortwährend wachsen, sehr zur Unzeit, da andererseits versucht wird, den Phosphor möglichst aus der Zündwaarenfabrikation zu verdrängen. Der auf elektrolytischem Wege gewonnene Phosphor zeichnet sich durch seine fast absolute chemische Reinheit aus.

Der gewöhnliche Phosphor darf beim Oeffnen der Büchsen kein bräunliches oder grünliches, von Verunreinigung durch Arsen herrührendes Aussehen haben. Zum Nachweis von Arsen löst man eine kleine Quantität Phosphor in Salpetersäure auf. Das nach der Auflösung in der Flüssigkeit suspendirte Pulver ist Arsen.

Der amorphe Phosphor enthält fast immer einen gewissen Procentsatz von gewöhnlichem Phosphor. Um den rothen Phosphor hiervon zu befreien, kann man ihn in einer gut verschliessbaren Glasflasche mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit schütteln. Man filtrirt und wäscht dann den amorphen Phosphor mit Wasser von 40° vollständig aus und trocknet ihn an der Luft.

[1]) Chemiker-Zeitung 1898.
[2]) Chemiker-Zeitung 1898.

Diese Methode ist wegen der Feuergefährlichkeit der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff weniger zu empfehlen als die von Nicklé[1]). Man bringt den amorphen Phosphor in eine Chlorcalciumlösung von 1,9 spec. Gewicht, schüttelt und lässt das Ganze ruhig stehen. Der weisse Phosphor, dessen spec. Gewicht 1,83 beträgt, scheidet sich auf der Oberfläche der Chlorcalciumlösung ab und lässt sich leicht abheben, während der rothe Phosphor darin zu Boden sinkt.

Der Gehalt des amorphen Phosphors an gewöhnlichem Phosphor ist in der Regel doch ein so geringer, dass er die Verwendung in der Zündwaarenfabrikation nicht beeinträchtigt. Da der amorphe Phosphor hauptsächlich zur Herstellung der Reibfläche an den Schachteln benutzt wird, könnte der Gehalt an gewöhnlichem Phosphor nur insofern von Bedeutung sein, als durch die langsame Oxydation des letzteren saure und hygroskopische Verbindungen entstehen, welche die Haltbarkeit der Schachteln beeinflussen Die Menge des im Schachtelanstrich enthaltenen amorphen Phosphors ist aber an sich schon eine geringe und die Reibfläche enthält kaum Spuren von gewöhnlichem Phosphor. Ein Reinigungsverfahren des amorphen Phosphors wird daher auch in keiner Zündwaarenfabrik angewandt.

Wird amorpher Phosphor mit Schwefel zusammengeschmolzen, was in jedem Verhältniss geschehen kann, so resultiren Verbindungen, welche als Phosphorsesquisulfid, Phosphorsulfid, Phosphortrisulfid etc. bezeichnet werden und die bei der Fabrikation der sogen. „überall entzündlichen phosphorfreien“ Zündhölzer Verwendung finden.

2. Sauerstoff abgebende Körper und Füllstoffe.

Bleisuperoxyd. Das reine Bleisuperoxyd findet in der Zündwaarenfabrikation fast gar keine Anwendung, sondern nur das Gemenge desselben, welches durch Behandlung von Mennige mit Salpetersäure (technisch reiner) erhalten wird. Zur Bereitung dieses Gemenges wird eine abgewogene Quantität Mennige am besten im Freien in einem eisernen Kessel mit der abgewogenen oder gemessenen Salpetersäure portionsweise übergossen, wobei mit einem hölzernen Rührscheit fortwährend durchgearbeitet wird. In Folge der hierbei eintretenden Erwärmung werden Dämpfe entwickelt, welche etwas Salpetersäure mitreissen. Um sicher zu sein, dass sich in dem Gemenge keine unzersetzte Mennige befindet, wird dasselbe vor dem Zusetzen zur übrigen Masse auf einer Mühle durchgemahlen, wodurch es auch zugleich abge-

[1]) Heinzerling, Phosphor und Zündhölzer (Gefahren und Krankheiten der Industrie), S. 355.

kühlt wird. Durch die Behandlung mit Salpetersäure entsteht aus der Mennige Bleisuperoxyd und salpetersaures Bleioxyd. Mennige würde bei der Entzündung 9,3 % Sauerstoff abgeben können, Bleisuperoxyd dagegen 13,3 % und salpetersaures Bleioxyd 28,9 %; das Gemenge giebt ca. 24,01 % Sauerstoff ab; es wäre daher theoretisch richtiger, nur salpetersaures Bleioxyd anzuwenden, weil diese Substanz den meisten Sauerstoff abgiebt. Es empfiehlt sich aber nicht für die Praxis, da das salpetersaure Bleioxyd aus der Lösung durch Auskrystallisiren, Trocknen und nachheriges Mahlen gewonnen werden müsste, wodurch unnütze Kosten entständen, und weil das in dem Gemenge enthaltene Bleisuperoxyd als Sauerstoff abgebender und färbender Füllstoff wirkt. Bei zu grossem Salpetersäurezusatz wird das Gemenge unbrauchbar, da durch das Auskrystallisiren des salpetersauren Bleioxyds an der Oberfläche der Köpfe diese eine unansehnliche schmutziggraue Farbe erhalten. Ein Ueberschuss von Salpetersäure oder das Mischen des noch heissen Gemenges mit der übrigen Zündmasse ist gänzlich zu vermeiden, weil in beiden Fällen die Zündmasse dünnflüssig und dadurch unverwendbar wird. Dieses Dünnflüssigwerden hat seine Ursache in der Zersetzung der Bindemittel. Dass der Grund dieser Erscheinung in einer durch die freie Salpetersäure bewirkten Oxydation des Phosphors zu suchen sei, ist sicher falsch, weil das Dünnflüssigwerden momentan beim Zusammenrühren eintritt, während die gedachte Oxydation doch eine längere Zeit erfordern müsste.

Die zu verwendende Salpetersäure soll frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, weil das entstandene Chlorblei oder schwefelsaure Bleioxyd den Verbrennungsprocess erschweren würde. Um den Gehalt des Bleisuperoxyds an letzterem zu finden, wendet man nach Ebell[1]) folgende Methode an: 0,5 g Bleisuperoxyd werden in einem Kölbchen mit Wasser übergossen und gut aufgeschlemmt. Alsdann fügt man concentrirte Salzsäure in grösserem Ueberschuss hinzu und schliesst den Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen, dessen Röhre in einen vorgelegten, mit Jodkaliumlösung gefüllten Varrentrapp'schen Kugelapparat mündet. Hierauf erwärmt man mässig bei gutem Umschwenken. Das Bleisuperoxyd löst sich zu Tetrachlorid ($PbCl_4$), von welchem nur geringe Spuren in die Jodkaliumlösung gelangen. In das in kaltem Wasser gekühlte Kölbchen lässt man nun rückwärts aus der Vorlage die Jodkaliumlösung fliessen. Es scheidet sich Jod ab und lässt sich dieses, nachdem man die Flüssigkeit auf etwa 300 ccm im Becherglas verdünnt hat, mit Natriumthiosulfat direkt titriren. Angenommen, man

[1]) Rep. anal. Chem. 1886, 141.

habe für 0,5 g 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung verbraucht, so sind 95,6 % Bleisuperoxyd vorhanden.

Oder man lässt mit Salpetersäure angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd auf das Bleisuperoxyd einwirken, wobei folgende Zersetzung eintritt:

$$H_2O_2 + PbO_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2.$$

Das nicht zersetzte Wasserstoffsuperoxyd wird mit Chamäleon zurückgemessen.

Beispiel. 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchten 35,1 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleon. Sodann wurden 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit Salpetersäure gut angesäuert, mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit 0,5 g gepulvertem Bleisuperoxyd digerirt. Nachdem alles Bleisuperoxyd sich gelöst hatte, wurde mit 30 ccm $^1/_{10}$ N.-Chamäleon austitrirt.

4 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchen	70,2 ccm	Chamäleon
4 - - mit Bleisuperoxyd behandelt brauchen	30,2 -	-
bleiben für Bleisuperoxyd	40,2 ccm	Chamäleon

entsprechend 96,08 % Bleisuperoxyd.

Salpetersaures Bleioxyd erhält man — wie schon vorher erwähnt — am einfachsten durch Auskrystallisiren der bei der Darstellung von Bleisuperoxyd aus der Mennige erhaltenen Waschlauge.

Unterschwefligsaures Bleioxyd (Bleithiosulfat). Dasselbe findet Verwendung bei der Herstellung phosphorfreier, überall entzündlicher Zündmassen. Da diese Substanz im frisch bereiteten Zustande am wirksamsten ist, geben wir im Folgenden die Beschreibung der Darstellung.

Hierzu werden 12 Theile Bleizucker in der entsprechenden Quantität Wasser gelöst, desgleichen 5 Theile unterschwefligsaures Natron. Die beiden Lösungen werden zusammengegossen und zwar das unterschwefligsaure Natron in die Bleizuckerlösung — nicht umgekehrt —, worauf sofort ein weisser Niederschlag entsteht. Das gebildete unterschwefligsaure Bleioxyd ist in überschüssigem, unterschwefligsaurem Natron löslich, indem sich ein lösliches Doppelsalz bildet, weshalb immer Bleizucker im Ueberschuss vorhanden sein muss. Der Niederschlag von unterschwefligsaurem Bleioxyd sinkt ziemlich rasch zu Boden. Man entfernt nach einstündigem Stehenlassen die über demselben befindliche Flüssigkeit mittelst eines Hebers, giesst reines Wasser auf den Niederschlag, rührt gut um und lässt wieder absetzen. Nach 3 bis 4maliger Wiederholung bringt man, nachdem die Flüssigkeit vorher

wieder mit dem Heber möglichst entfernt wurde, den Niederschlag auf ein Filter von doppelter Leinwand und wäscht mit kaltem Wasser so lange aus, bis ein Tropfen des Filtrates auf dem Platinblech nur noch Spuren von Rückständen giebt. Der Niederschlag wird ausgepresst und bei 30° getrocknet. Das unterschwefligsaure Bleioxyd stellt dann ein rein weisses, geruch- und geschmackloses, nicht hygroskopisches Pulver dar, das in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt wird, weil es durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff geschwärzt wird.

Braunstein. Prüfung siehe Bd. I, S. 421. Die Zündwaarenfabrikanten legen Werth auf reine hochprocentige Qualität und feinste Mahlung. Für Phosphorzündmassen wird derselbe fast gar nicht mehr verwendet, dagegen für Sicherheitszündmassen und überall entzündliche Zündmassen, sowie hin und wieder für die Reibfläche der Schachteln.

Chlorsaures Kali wird nach Bd. I, S. 439 geprüft. Von allen in der Zündwaarenfabrikation verwendeten Stoffen das kräftigste Oxydationsmittel, das nur von dem chlorsauren Natron überboten wird, welches zur Herstellung der „kopflosen" Zündhölzer zu benutzen versucht wurde. In Folge seiner Hygroskopicität ist das Letztere jedoch unverwendbar.

Chlorsaurer Baryt wurde nach dem Patent von Fog und Kirschner[1]) ebenfalls zur Fabrikation kopfloser Zündhölzer empfohlen, desgleichen bromsaures Natron[2]) und bromsaures Kali. Die gewöhnliche technische Reinheit dieser Substanzen dürfte genügen und sind Prüfungsmethoden deshalb kaum erforderlich, um so weniger, als derartige Hölzer niemals im Stande sein werden, die jetzt gebräuchlichen zu verdrängen, weshalb die Verwendung dieser Stoffe nur eine sehr untergeordnete sein wird.

Doppelt chromsaures Kali (Vgl. S. 364). Dasselbe dürfte höchstens auf seinen Gehalt an schwefelsaurem Kali zu prüfen sein. Anwendung findet das doppelt chromsaure Kali zur Herstellung von Sicherheitszündmassen, die indess nur eine geringe Menge — ca. 2 % — davon enthalten. Nachdem behauptet wurde, dass die bei der Sicherheitszündholzfabrikation beschäftigten Arbeiter an Chromvergiftungen leiden sollen, wiewohl kein solcher Fall bestimmt nachgewiesen werden konnte, verzichten viele Fabrikanten auf die Verwendung dieses Stoffes und wird derselbe wohl binnen Kurzem aus der Zündwaarenfabrikation ganz verschwinden.

Kalisalpeter. Dessen Prüfung siehe Bd. I, S. 476 und II, S. 459. Darf nur in chemisch reinem Zustande, namentlich frei von Chlornatrium und Chlorkalium, verwendet werden, da er nicht hygroskopisch sein darf.

Salpetersaurer Baryt, Salpetersaurer Strontian werden zur

[1]) Zeitschr. f. Zündwaarenfabrikation 1899, No. 326.
[2]) Zeitschr. f. Zündwaarenfabrikation 1899, No. 327.

Herstellung der bengalischen Zündhölzer angewandt. Auch bei diesen Stoffen genügt die technische Reinheit.

Dreifach Schwefelantimon wird zum Theil für Zündmassen, hauptsächlich aber zum Schachtelanstrich für Sicherheitszündhölzer verwendet. Da diese Substanz mit 99 % Reingehalt in feinster Mahlung überall erhältlich ist, werden Untersuchungen auf die Reinheit nicht erforderlich.

Phosphorsäure, Phosphorsaures und ***Schwefelsaures Ammoniak*** dienen zum Imprägniren des Holzdrahtes und der Zündmasse bei Sicherheitshölzern, um das Nachglühen des Holzdrahtes und Abfallen des abgebrannten Kopfes zu verhüten und sind im gebrauchsfertigen Zustande in genügender Reinheit zu haben.

Ausser diesen Stoffen sind noch die Persulfocyansäure, Pseudoschwefelcyan, Nitronaphtalin, Kaliumxanthogenat, Rhodankupfer, Rhodanblei zur Herstellung überall entzündlicher phosphorfreier Zündhölzer angeblich benutzt worden. Da jedoch bis heute solche Hölzer nirgends zu finden sind, dürfte ein näheres Eingehen auf diese Substanzen überflüssig sein.

Als ***Füllstoffe*** werden Glaspulver, Kieselguhr, Quarzmehl, Umbraun, Zinkweiss verwendet. Von der Benutzung der Kreide als Füllstoff ist man wohl gänzlich abgekommen. Wo es sich bei den Zündmassen darum handelt, Reibung befördernde Stoffe anzuwenden, wie z. B. bei den Sicherheitshölzern, wird Glaspulver, Kieselguhr, Quarzmehl, Umbraun gebraucht. Das Zinkweiss dient hauptsächlich zur Herstellung leicht entzündlicher billiger Phosphorzündmassen. Untersuchungen auf die Reinheit sind bei diesen Stoffen nicht erforderlich.

8. Schwefel und Fettstoffe.

Die Prüfung von ***Schwefel*** ist Bd. I, S. 242 u. II, S. 465, beschrieben. Schwefelblumen werden in der Zündwaarenfabrikation heute nicht mehr verwendet in Folge des hohen Preises und des fast unvermeidlichen Gehaltes an schwefliger Säure, die durch spätere Oxydation die Zündmassen zerstört. Soll Schwefel zu Sicherheitszündmassen etc. verwendet werden, so wird hierzu gewöhnlicher Stangenschwefel vorher feinst pulverisirt. Bei dem Tunken der Hölzer in Schwefel ist darauf zu achten, dass die Hölzer gut vorgewärmt werden, und dass der Schwefel nicht über 160° — bei welcher Temperatur er rothbraun und dickflüssig wird — erhitzt wird. Tritt dieser Fall dennoch ein, so wird durch Zusatz neuer Schwefelmengen oder, wenn hierdurch eine zu tiefe Schwefelschicht in der Tunkpfanne entstehen würde, durch Abkühlen an der Luft die erforderliche Temperatur wieder hergestellt.

Eine eingehende Prüfung von Stearin, Wachs und Paraffin findet sich in Bd. III.

Das ***Stearin*** wird jetzt nur noch selten verwendet. An sich zu theuer und zu spröde, wurde dasselbe gewöhnlich vor seiner Anwendung mit Kolophonium oder Terpentin zusammengeschmolzen, wodurch aber der Uebelstand eintritt, dass die Hölzchen bei ihrer Entzündung stark rauchen und russen. Das Stearin ist deshalb fast ganz verdrängt worden durch das

Paraffin, von welchem die weichen Sorten (Schuppen) mit einem Schmelzpunkt von ca. 38—50° C. benutzt werden. Bei dem Paraffiniren des Holzdrahtes wird das geschmolzene Paraffin so weit erhitzt, dass ein in dasselbe geworfenes Holz „kocht". Da die Paraffindämpfe unangenehm für die Athmungsorgane sind, ist der Paraffinherd mit einem gut funktionirenden Luftabzug zu versehen.

Wachs wird zur Herstellung der Wachszünder benutzt. Es wird nicht rein, sondern mit Stearin oder Paraffin gemengt, angewandt und ist in den meisten Fällen ein Gemisch, welches 10—15 % Wachs enthält, schon geeignet. Für Waaren, welche nach den Tropen bestimmt sind, wird zweckmässig etwas Karnaubawachs zugesetzt, welches das Weichwerden und Zusammenkleben der Wachsfäden verhütet.

Bindemittel.

1. ***Der Leim.*** Von den drei Hauptsorten, Haut-, Knochen- und Fischleim, eignet sich hauptsächlich die erste Sorte für die Zündwaarenfabrikation. Der Leim muss vor allem säurefrei sein, weil die Säuren die Zündmassen, zersetzen und frei von dem von der Klärung herrührenden Alaun.

Thierische Abfälle aus den Gerbereien, Sehnen, Knochen etc. werden in einem Kessel mit Dampf gekocht, wobei sich die koncentrirte Lösung in dem unteren Theile ansammelt. Nach dem Ablassen wird die Lösung in Trögen geklärt, dann in Formen gegossen, nach dem Erstarren zerschnitten und auf Netzen von Bindfaden getrocknet. Das Trocknen, das sehr von Witterungseinflüssen abhängig ist, verursacht mannigfache Schwierigkeiten und zuweilen verdirbt der Leim dabei ganz.

Knochenleim wird durch Behandlung von Knochen, Knorpeln etc. mit Salzsäure hergestellt. Nach dem Schmelzen wird er weiter behandelt wie oben. Er enthält bei nicht ganz vorsichtiger Fabrikation leicht Spuren von Säure, die in den Zündmassen schädlich wirken kann.

Flüssigen Leim erhält man durch Behandeln von 100 Theilen Leim mit 140 Theilen Wasser und 16 Theilen Salpetersäure; er

besitzt noch die Klebkraft des angewendeten Leimes, gelatinirt aber nicht. Für Zündmassen eignet sich dieser, ebenso wie der mit Essigsäure hergestellte flüssige Leim, nicht, und empfiehlt es sich, von der Verwendung aller dieser Produkte ganz abzusehen.

Guter Leim ist gelblich bis hellbraun, nicht zu dunkel gefärbt, lässt sich schwer brechen, zieht keine Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet Tafeln, die an der Unterseite die Netzeindrücke zeigen. Der Bruch muss glasartig glänzend sein (ein splitteriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Theile). In kaltem Wasser darf guter Leim nur aufquellen und selbst nach 48 Stunden noch nicht zerfliessen. Bei 48—50° C. wird der aufgequollene Leim flüssig; durch Kochen oder zu langes Erhitzen verliert der Leim an seiner Bindekraft.

Eine praktische verlässliche Leimprobe besteht darin, dass man den Leim mit der Zunge prüft. Schmeckt er salzig oder sauer, so ist er für Zündmassen untauglich. Dasselbe gilt auch, wenn er bei längerem Anhauchen schlecht schmeckt. Ebenfalls zuverlässig ist die folgende Probe. Man legt eine genau abgewogene Menge trockenen Leimes 24 Stunden lang in kaltes Wasser, lässt ihn wieder trocknen und wiegt abermals. Je näher er nun seinem vorigen Gewicht kommt, desto besser ist er und umgekehrt.

Die an die Beschaffenheit einer Leimsorte zu stellenden Anforderungen wechseln mit dem Zwecke, zu welchem der Leim verwendet werden soll. Bald wird vorzugsweise möglichste Geruchlosigkeit des Leimes gewünscht, bald kommt in erster Linie die neutrale Beschaffenheit in Betracht, bald handelt es sich um die Trockenfähigkeit, bald wird endlich vom Käufer das Hauptgewicht auf die Klebkraft einer Leimsorte gelegt. Da nun die Bestimmung der Klebkraft ziemlich schwierig ist, hat Kissling[1]) eine nicht zu umständliche Methode der Leimprüfung ausgearbeitet, welche es ermöglicht, auf Grund einer Reihe von leicht auszuführenden Bestimmungen ein Urtheil darüber zu gewinnen, in welchem Grade die untersuchte Leimsorte brauchbar sei.

1. Die Wasserbestimmung. Mit Hülfe einer groben Holzraspel wird von den Leimtafeln eine gewisse Menge abgeraspelt und 2—3 g davon auf einer grösseren Uhrschale rasch abgewogen und bei 110—115° C. im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ist durchaus erforderlich, den Leim in fein geraspeltem Zustande der Trocknung zu unterwerfen, denn aus nur etwas dickeren Stückchen lässt sich sämmtliche Feuchtigkeit bei der bezeichneten Temperatur nicht austreiben, und eine höhere anzuwenden, erscheint nicht rathsam. Es mag noch bemerkt werden, dass der Wassergehalt des Leimes

[1]) Chem.-Ztg. 1887, 691.

meistens ein so hoher ist, dass der geraspelte Leim sehr merklich an Gewicht verliert, wenn man ihn einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Arbeitsraume stehen lässt.

2. Die Aschenbestimmung. Zur Ermittelung des Aschengehaltes benutzt man zweckmässig die zur Wasserbestimmung verwendete Leimsubstanz. Man verascht im bedeckten Platintiegel und giebt sofort die volle Hitze des Bunsenbrenners. Die Spuren von Mineralbestandtheilen, welche bei diesem abgekürzten Verfahren der Veraschung etwa mit fortgerissen werden sollten, kann man getrost vernachlässigen, da nur sehr beträchtliche Unterschiede im Aschengehalt bei der Leimuntersuchung Berücksichtigung verdienen. Die letzten, ziemlich schwer zu entfernenden Kohletheilchen verbrennt man am bequemsten durch wiederholtes Abkühlenlassen, Befeuchten und Glühen des Tiegelinhaltes.

3. Qualitative Untersuchung der Asche. Die Beschaffenheit der Asche giebt in den meisten Fällen einen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage, ob ein Knochenleim oder ein Lederleim vorliegt. Die Asche von Knochenleim schmilzt nämlich in der Hitze des Bunsenbrenners, ihre wässerige Lösung reagirt meistens neutral, und in ihrer salpetersauren Lösung lassen sich Phosphorsäure und Chlor nachweisen. Wurde sehr stark geglüht, so findet man auf der Unterseite des Tiegeldeckels, eventuell auch am Rande des Tiegels Beschläge von Chloralkalien. Die Asche von Lederleim enthält sehr viel Aetzkalk, sie bleibt daher ungeschmolzen, reagirt stark alkalisch und erweist sich im Allgemeinen als frei von Phosphorsäure und Chlor.

4. Die Bestimmung des Säuregehaltes. 30 g Leim werden in einem Rundkolben mit 80 g Wasser übergossen und zum Aufquellen einige Stunden bei Seite gestellt. Man trifft dann eine Anordnung, welche es gestattet, aus der Leimgallerte die flüchtigen Säuren durch einen Wasserdampfstrom abzutreiben, wobei der Kolben zweckmässig in ein Gefäss mit kochendem Wasser gebracht wird, um eine erhebliche Kondensation des eingeleiteten Wasserdampfes zu vermeiden. Sobald 200 g Destillat übergegangen sind, unterbricht man die Destillation und ermittelt den Säuregehalt durch Titration. In vielen Fällen enthält das Destillat erhebliche Mengen schwefliger Säure, so dass es geboten scheint, stets titrirte Alkalilösung vorzulegen.

5. Die Bestimmung der Trockenfähigkeit. Die von flüchtigen Säuren befreite Leimlösung wird durch Wasserzusatz auf ein Gewicht von 150 g gebracht und abermals bei aufgesetztem Steigerohr auf die Temperatur des kochenden Wassers erwärmt. Man pipettirt dann 10 ccm heraus und bringt dieselben in die Mitte eines Uhrglases von ca. 10 cm Durchmesser, so zwar, dass sich ausserhalb der kreisförmigen Gallertscheibe, deren Mittelpunkt mit demjenigen des Uhr-

Lfd. No.	Fabrikant des Leimes	1. Proc. Wassergehalt	2. Proc. Aschengehalt	3. Beschaffenheit der Asche. Phosphorsäure-Reaktion	Chlor-Reaktion	Reaktion d. Wasserauszuges	Aeussere Beschaffenheit der Asche
1	K. in L.	15,7	3,05	keine	keine	stark alk.	pulverig
2	K. in L.	—	2,68	keine	Spur	alkalisch	pulverig
3	B. in R.	15,6	1,40	keine	Spur	alkalisch	pulverig
4	B. in R.	18,1	1,40	Spur	keine	alkalisch	pulverig
5	Z. in L.	17,0	2,46	stark	keine	neutral	geschmolzen
6	S. in L.	15,6	1,26	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
7	S. in L.	14,9	1,43	—	—	neutral	geschmolzen
8	P. in M.	—	2,80	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
9	P. in M.	—	2,63	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
10	Z. & S. in N.	16,41	2,66	stark	mässig	neutral	geschmolzen
11	Z. & S. in N.	16,00	1,93	stark	schwach	neutral	geschmolzen
12	Z. & S. in N.	13,24	2,00	sehr stark	schwach	neutral	geschmolzen
13	N. in S.	17,7	5,07	stark	stark	alkalisch	kompakt, aber ungeschmolzen
14	N. in S.	—	3,04	stark	stark	neutral	geschmolzen
15	Z. & S. in N.	12,28	1,80	stark	keine	neutral	geschmolzen
16	Z. & S. in N.	13,56	2,80	stark	schwach	neutral	geschmolzen

glases zusammenfallen muss, kein Leim am Uhrglase befindet. Das Uhrglas wird vor dem Aufbringen des Leimes horizontal gestellt; man wähle dazu einen möglichst staub- und zugfreien Ort, dessen Temperatur keinen zu grossen Schwankungen unterworfen ist. Die Veränderungen der Leimgallerte werden nun während der nächsten Tage beobachtet: es findet je nach der Trockenfähigkeit der Leimsorte ein schnelleres oder langsameres Eintrocknen der Gallerte vom Rande aus statt, und aus der Grösse der nach einer bestimmten Zeit noch in der Mitte befindlichen weichen Scheibe lässt sich ein ziemlich zuverlässiger Schluss auf die bezeichnete Eigenschaft der betreffenden Leimsorte ziehen. Da der Vorgang des Trocknens durch den Feuchtigkeitsgrad und die Temperatur der Luft wesentlich beeinflusst wird, und eine Konstanterhaltung dieser beiden Faktoren sehr umständlich und schwierig sein würde, so erscheint es zweckmässig, stets vergleichende Bestimmungen auszuführen. Es empfiehlt sich also, zwei schon früher untersuchte Leimsorten, und zwar eine von sehr guter und eine zweite von schlechter Trockenfähigkeit, auf die angegebene Weise zu behandeln und neben den zu prüfenden Leimsorten als Vergleichsobjekte aufzustellen. Nach einiger Erfahrung gelingt es leicht, ein ziemlich sicheres Urtheil in der bezeichneten Richtung zu gewinnen.

4. Gehalt an flüchtig. Säure	5. Trocken-fähigkeit	6. Gehalt an wasser-unlösl. fremd. Stoffen	7. Geruch		8. Bemerkungen
			der kalten Tafel	der heissen Gallerte	
0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	Verkauft als Lederleim
0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
0,022	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
0,015	sehr gut	3	gut	gut	do.
0,110	schlecht	40,5	schlecht	mittelmässig	Knochenleim
0,331	gut	—	mittelmässig	mittelmässig	do.
0,262	mittelmässig	—	mittelmässig	mittelmässig	do.
0,487	schlecht	6	sehr schlecht	sehr schlecht	do.
0,172	gut	Spur	mittelmässig	schlecht	do.
0,038	mittelmässig	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
—	—	—	—	—	do.
0,068	sehr schlecht	15	gut	ziemlich gut	do.
0,082	schlecht	20	mässig	schlecht	do.
0,0	mittelmässig	—	sehr gut	gut	do.
0,056	schlecht	Spur	gut	schlecht	do.
0,113	gut	20	gut	gut	do.

6. Die Bestimmung fremder Stoffe. Um das vorliegende Prüfungsverfahren nicht unnöthiger Weise zu sehr zu kompliciren, schlägt Kissling nur eine annähernde quantitative Bestimmung der Gesammtmenge jener Substanzen vor, welche sich bei einer genügenden Verdünnung der Leimgallerte zu Boden setzen. Da eine Abscheidung derselben durch Filtration, selbst nach vorhergegangener Dekantation, mühsam und zeitraubend ist, so ermittelt Kissling, da es sich ja nur um vergleichende Bestimmungen handelt, das Volumen des Bodensatzes annähernd. Die sub 5 erwähnte Leimlösung (d. h. also 150 g = 10 ccm) wird mit heissem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten in einen 1000 ccm fassenden, mit Kubikcentimetertheilung versehenen Cylinder gebracht und nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durchmischen zum Absetzen bei Seite gestellt. Das Volumen, welches der Bodensatz nach 24stündigem Absitzen einnimmt, giebt einen Maassstab ab für die Menge der im Leim enthaltenen wasserunlöslichen „fremden Stoffe“. Dieselbe ist meistens sehr gering, bei manchen Leimsorten jedoch nicht unbedeutend. Diese Stoffe setzen die Klebkraft des Leimes jedenfalls herab, wenn sie, wie Kissling es in mehreren Fällen fand, zum grösseren Theile aus organischer Substanz bestehen.

7. Die Bestimmung des Geruchs. Der Geruch des Leimes

ist je nach der Qualität ausserordentlich verschieden. Den geringsten und am wenigsten unangenehmen Geruch haben im Allgemeinen die Lederleime. Bei manchen Leimsorten ist der Geruch der kalten Leimtafel sehr gering, während die heisse Gallerte überaus widerlich riecht. In solchem Falle besitzt dann auch der aufgestrichene Leim nach dem Trocknen einen weit unangenehmeren Geruch als die kalte Tafel. Kissling hat daher in allgemeinen Ausdrücken die Stärke des Geruches angegeben, welchen einerseits die kalte Leimtafel und andererseits die heisse Gallerte besitzt. Selbstverständlich ist auch hier eine sichere Schätzung erst nach Ausführung einer grösseren Reihe von Leimuntersuchungen möglich.

In der vorstehenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche von Kissling bei Prüfung einer Anzahl der verschiedenartigsten Leimsorten nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten wurden. Die Procentzahlen der ersten und zweiten Kolumnen beziehen sich auf frische Leimsubstanz. Die gefundenen Säuremengen (Kolumne 4) sind der Einfachheit wegen als Schwefligsäure in Rechnung gestellt, die betreffenden Zahlen beziehen sich ebenfalls auf 100 Theile frischer Leimsubstanz. Die Trockenfähigkeit (Kolumne 5) ist nur in allgemeinen Ausdrücken angegeben; hier einen Zahlenausdruck anzuführen, welcher sich beispielsweise auf die Grösse der nach einer gewissen Zeitdauer des Trocknens noch im gallertartigen Zustande befindlichen Leimscheibe beziehen könnte, erschien Kissling nicht rathsam. Die wenigen Zahlen der Kolumne 6 endlich (Gehalt an fremden Stoffen) bedeuten Kubikcentimenter pro 100 g frischer Leimsubstanz.

Zu den Daten der vorstehenden Tabelle mag Folgendes bemerkt werden: Aus Kolumne 1 ist zunächst ersichtlich, dass der Wassergehalt des Leimes viel höher ist, als im Allgemeinen angenommen wird. In dem Post'schen Werke „Chemisch-technische Analyse“ wird der mittlere Wassergehalt des Leimes zu 5—6 % angegeben; bei den obigen 16 Leimsorten verschiedenster Qualität und Herkunft beträgt derselbe dagegen in minimo 12, in maximo 18 %. Der Aschengehalt liegt meistens zwischen den Grenzwerthen 1,5 und 3 %; nur in einem Falle (No. 13) wurden über 5 % Asche gefunden. Aus der Kolumne 3 ist ersichtlich, dass die Frage, ob ein Lederleim oder Knochenleim vorliege, sich aus dem Verhalten der Asche mit hinlänglicher Sicherheit beantworten lässt. Besitzt die Asche nach heftigem Glühen noch pulverige Beschaffenheit und erweist sie sich gleichzeitig frei von Phosphorsäure, so hat man es ohne Frage mit Lederleim zu thun. Welchen Werth die Zahlen der Kolumne 4 für die Beurtheilung einer Leimsorte besitzen, darüber werden die Ansichten sehr verschieden sein. Uebrigens dürfte ein so starker Gehalt an flüchtiger (schwefliger) Säure, wie ihn die Leimsorten No. 6, 7, 8

und 9 zeigen, bei manchen Anwendungen des Leimes doch störend wirken. Aus den Daten der Kolumnen 5 und 6 kann man allenfalls entnehmen, dass die Trockenfähigkeit des Leimes durch einen grösseren Gehalt an unlöslichen (organischen) fremden Stoffen wesentlich beeinträchtigt wird; bei einer Leimsorte (No. 16) trifft dies allerdings nicht zu.

Bezüglich der oben unbeantwortet gelassenen Fragen nach dem Werthe des im Vorstehenden beschriebenen Prüfungsverfahrens bemerkt Kissling, dass sich im Allgemeinen eine zufriedenstellende Uebereinstimmung zwischen den Erfahrungen der Praxis und den Ergebnissen seiner Untersuchungen gezeigt hat. Sollte mehrfach nach dieser Methode gearbeitet werden, so wird man ohne Zweifel noch manche Verbesserungen resp. Vereinfachungen an derselben anbringen und so mit der Zeit zu einem genügend durchgebildeten Verfahren der Leimprüfung gelangen.

In einer späteren Abhandlung betont Kissling[1]), dass wohl alle Apparate zur Bestimmung der Klebkraft von Leimsorten[2]) der ersten an ein Prüfungsverfahren zu stellenden Anforderung, dass es nämlich unter gleichen Versuchsbedingungen auch annähernd übereinstimmende Resultate liefere, nicht entsprechen dürften. Diese Erfahrung machte er wenigstens mit seinem eigenen für diesen Zweck angegebenen Apparate (l. c.) und zieht deshalb die Bestimmung der Trockenfähigkeit des Leimes vor.

Nach den von Fels ausgeführten Untersuchungen ist die Konsistenz des Leimes äquivalent der Qualität beziehungsweise Bindekraft desselben. Nicht die Aufnahmefähigkeit für Wasser, noch die Bruchproben geben verlässliche Anhaltspunkte für die Beurtheilung des inneren Werthes eines Leimes, sondern hauptsächlich die Zähflüssigkeit der Gallerte. Diese Voraussetzung ist in der Natur der Sache begründet. Leime, welche unter dem Einflusse von Kalk oder Säuren erzeugt wurden, werden unter gewissen Umständen, wenn eben der Kalk oder die Säure nicht in hinlänglichem Maasse vor der faktischen Entleimung aus dem Leimgute wieder entfernt wurde, eine weniger konsistente Gallerte liefern als korrekt gearbeitete Fabrikate. Die Zersetzungsprodukte welche bei Anwesenheit von Kalk oder Säuren namentlich beim Kochen oder Dämpfen der leimgebenden Substanz entstehen, sowie jene, welche ein zu hoher Dampfdruck im Gefolge hat, vermindern die Konsistenz der Gallerte, ebenso wie ein fehlerhaftes Koncentriren der Leimbrühe oder gar ein beginnender organischer Zerfall der letzteren.

---

[1]) Chem.-Z. 1889, 1667.

[2]) Einen solchen Apparat hat beispielsweise Horn (Z. chem. Ind. 1887, 297) beschrieben.

Alle diese Einflüsse, welche während der Fabrikation sich geltend machen, erkennen wir in dem fertigen Produkt wieder, und wenn wir den Grad der Konsistenz der aus einem solchen Leim erhaltenen Gallerte bestimmen, dann haben wir auch ein richtiges Bild und einen genauen Maassstab für die Beurtheilung der Qualität.

Die Ausführung der Methode ist äusserst einfach. a) Wasserbestimmung: Die zu untersuchende Leimspalte wird zerschlagen; von der Bruchstelle werden mittels Feile, Raspel oder Messer 1—2 g Leimspähne hergestellt und diese zwei Stunden lang bei 100° getrocknet. b) Herstellung der Probegallerte: ca. 100 g des zu untersuchenden Leimes, resp. die Theile jener Spalte, von welcher man die Spähne abraspelte, werden in ein Becherglas von 500 ccm Inhalt gebracht und dieses mit ca. 400 ccm kaltem Wasser gefüllt; nach 24 Stunden wird der aufgequollene Leim im Wasserbade aufgelöst. Die Verdünnung geschieht in der Weise, dass auf wasserfreie Leimsubstanz gerechnet eine 15 %ige Gallerte resultirt. c) Viskositätsbestimmung: Als Viskosimeter eignet sich das Engler'sche besonders gut. Zunächst wird die Viskosität des Wassers bei 30° C. bestimmt und als Einheit für die darauffolgenden Leimproben festgesetzt. Hierauf wird dieselbe Bestimmung mit der 15 %igen Gallerte bei gleichfalls 30° C. vorgenommen. Die Ausflusszeit der letzteren durch jene des Wassers dividirt, ergiebt eine Zahl, die die Konsistenz des untersuchten Leimes anzeigt.

Die gefundenen Viskositätsgrade stimmen genau überein mit dem Verhalten des betreffenden Leimes unter Wasser. No. 2 in der nachfolgenden Tabelle fühlte sich nach wenigen Stunden ganz schleimig an und sank zu einem Klumpen zusammen, während No. 5 seine Form behielt und selbst beim Schaben mit dem Finger keine Gallertpartikelchen abgab. Weiter ergab sich, dass 3 und 5 nach 12 Stunden bereits zu einer festen Gallerte erstarrten, während 2 noch immer dünnsulzig war und sich selbst nach weiteren 24 Stunden nicht änderte.

	Verwendete Substanz in g	Wassergehalt in %	Entsprechende wasserfreie Substanz in g	Gelöst auf ccm	Ausflusszeit von 500 ccm in Sekunden		Viskosität
1. Lichtgelbe durchscheinende dicke Spalten .	95,0	16,3	79,6	530	Ausflusszeit von 500 ccm Wasser bei 30° C. = 90 Sek.	149	1,65
2. Braune Leime, transparent	95,0	14,0	81,7	544		125	1,36
3. Weingelbe transparente Spalten	88,7	15,4	75,1	500		171	1,91
4. Lichtgelbe Spalten, kurz brechend	100,0	18,2	81,8	545		150	1,60
5. Trüber Leim	100,0	15,2	84,8	565		199	2,21

Zur Bestimmung des gesammten, im Leim enthaltenen Fettes verfährt man nach Dr. W. Fahrion[1]) zweckmässig folgendermaassen: 10 g zerkleinerter Leim werden mit 40 ccm 8 %-iger alkoholischer Natronlauge in einer Porzellanschale auf schwach kochendem Wasserbad unter fortwährendem Umrühren erwärmt, bis der Alkohol vollständig verjagt ist. War noch keine vollständige Lösung eingetreten, so wird der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht. Das Umwandlungsprodukt des Glutins, sowie die Natronsalze der Fett- und Oxyfettsäuren lösen sich leicht auf, ein etwaiger Rückstand ist anorganischer Natur und löst sich beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure. Die angesäuerte Lösung wird etwa $^1/_2$ Stunde bis nahezu zum Kochen erhitzt, alsdann in einen Scheidetrichter gespült, nach dem Erkalten mit Aether tüchtig durchgeschüttelt und längere Zeit, am besten über Nacht, stehen gelassen. Hierauf wird die saure wässerige Lösung unten abgezogen, die ätherische Lösung, welche die Fettsäuren und die flüssigen Oxysäuren enthält, oben abgegossen. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen festen Oxysäuren werden in warmem Alkohol gelöst, die ätherische und alkoholische Lösung zusammen eingedampft, der Rückstand gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Differenz ist Fett. Die so erhaltenen Zahlen stimmen unter sich befriedigend überein, sind aber aus zwei Gründen noch immer zu niedrig. Einmal wird das etwa noch im Leimfett enthaltene Glycerin nicht mitbestimmt, in zweiter Linie sind die Oxysäuren in angesäuertem Wasser nicht ganz unlöslich. Der hierdurch begangene Fehler ist aber nur ein geringer, und die erhaltenen Resultate sind durchweg höher als die nach der Kissling'schen Methode ermittelten. Beispielsweise wurden gefunden in einem braunen Tischlerleim nach Kissling 0,21 %, nach Fahrion 0,51 %, in einem nahezu weissen Hautleim nach Kissling 0,13, nach Fahrion 0,40 % Fett.

Nach dem Kissling'schen Verfahren[2]) (Ausschüttlung der salzsauren Leimlösung mit Petroläther) soll nur diejenige Menge Fett gefunden werden, welche in Petroläther löslich ist. Nun ist aber das im Leim enthaltene Fett theilweise oxydirt, und oxydirtes Fett kann unter Umständen in Petroläther unlöslich sein. Als Beispiel hierfür kann das Leinöl dienen. An sich ist letzteres in Petroläther und Aether vollkommen löslich, in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich. Setzt man es aber in dünner Schicht der Einwirkung der Luft aus, so treten Oxydations- etc. Processe ein und es nimmt zunächst die Löslichkeit in Petroläther, dann diejenige in Aether ab. Die Löslichkeit in Alkohol nimmt

[1]) Chem.-Zeit. 1899, 43, 452.
[2]) Chem.-Ztg. 1896, 20, 698.

anfangs zu, weil einerseits in Folge theilweiser Abspaltung des Glycerins freie Fettsäuren entstehen, andrerseits die Glyceride der entstehenden Oxyfettsäuren wahrscheinlich in Alkohol löslich sind. Im weiteren Verlauf des Trockenprocesses nimmt aber auch die Löslichkeit in Alkohol wieder ab, und das Endprodukt (das Mulder'sche Linocyn) ist in Petroläther, Aether und Alkohol so gut wie unlöslich. Dagegen lässt es sich mit überschüssiger alkoholischer Lauge noch vollständig verseifen, und die abgeschiedenen nicht flüchtigen Säuren lassen sich in drei verschiedene Antheile zerlegen. Der erste besteht aus unoxydirten Fettsäuren und ist in Petroläther, Aether und Alkohol löslich. Der zweite, für welchen Fahrion den Namen „Oxysäuren" vorschlägt, ist in Petroläther unlöslich, in Aether und Alkohol löslich und bildet ein dickes, dunkelrothes Oel. Der dritte endlich — die „festen Oxysäuren" — ist unlöslich in Petroläther und Aether, löslich in Alkohol und bildet im trockenen Zustande ein amorphes braunes Pulver.

Nun enthalten schon die Rohmaterialien für die Leimfabrikation, nämlich Haut und Knochen, oxydirtes Fett. Ferner wird das Leimgut wiederholt bei Luftzutritt erwärmt und schliesslich findet beim Trocknen des Leimes eine so intensive Berührung mit Luft statt, dass die Oxydation des Fettes wahrscheinlich noch weiter geht. Fahrion fand in der That auch in einem Hautleim nur 0,08 Fettsäuren gegenüber 0,31 oxydirten Fettsäuren.

Ueber die Unterscheidung von thierischem und vegetabilischem Leim hat Dr. F. Evers[1]) eine Untersuchung veröffentlicht. Die Unterscheidung thierischen Leimes von Dextrinleim, Gummi und Mischungen aus Gummi oder Dextrin und thierischem Leim geschieht in der bekannten Weise mit Fehling'scher Lösung, welche bei Anwesenheit von Gummi oder Dextrin beim Kochen reducirt wird. Der zu Klebzwecken und als Appreturmittel dienende sogenannte Pflanzenleim (Eiweissleim, Kleberleim), der aus Weizenkleber hergestellt wird, hat in seinen physikalischen Eigenschaften, aber auch chemisch viel Aehnlichkeit mit thierischem Leim, insbesondere mit minderwerthigem Knochenleim. Er giebt, wie der thierische Leim, in wässeriger Lösung mit Tanninlösung eine starke gelatinöse bis käsige Ausscheidung, mit wenig Aluminiumsulfatlösung keinen oder nur einen unbedeutenden Niederschlag, mit viel Aluminiumsulfatlösung erhebliche, flockige bis käsige Fällung, mit Bleiessig keine Veränderung. Im Allgemeinen quillt und löst sich Pflanzenleim schwerer in Wasser und die wässerige Lösung gelatinirt beim Erkalten schwerer als bei thierischem Leim. Eine zuverlässige Methode zur Unterscheidung beider lässt sich hierauf aber nicht gründen. Sowohl

[1]) Chem.-Ztg. 1899, 31, 333.

thierischer als auch Pflanzenleim geben in wässeriger Lösung mit konc. Natronlauge einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst. Kocht man die Lösung einige Zeit und versetzt dieselbe mit Bleiessig, so entsteht bei thierischem Leim ein weisser oder doch nur schwach grauer, bei Pflanzenleim in Folge grösseren Gehaltes an Schwefel in der Regel ein schwarzer, selten ein grauer Niederschlag. Wässerige Pflanzenleimlösung giebt, wie alle Eiweissstoffe, mit Millon's Reagens beim Erwärmen eine violettrothe Färbung; jedoch verhält sich in vielen Fällen minderwerthiger thierischer Leim ebenso. Eine ebenso sichere wie einfache Methode zur Unterscheidung thierischen und Pflanzenleimes ist folgende: Die Leimprobe (etwa 1 g) wird in Wasser (10 ccm), nöthigenfalls unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, unter Erwärmen gelöst. Darauf setzt man einige g Kochsalz oder Magnesiumsulfat unter Schütteln zu. Bei thierischem Leim bleibt die Lösung klar; Pflanzenleim dagegen wird fast völlig als voluminöser oder gallertartiger Niederschlag ausgefällt. Auch Gemische von thierischem und Pflanzenleim lassen sich auf diese Weise leicht und sicher erkennen.

2. Stärke, Kleister. Seitdem die Fabrikation von Sicherheitshölzern eine so grosse Bedeutung gewonnen und die hierzu erforderlichen Schiebeschachteln ausschliesslich mit Maschinen hergestellt werden, ist die Verwendung von grossen Quantitäten Kleister nothwendig geworden. Zur Herstellung derselben wird Weizenstärke oder Weizenmehl benutzt. Kartoffelstärke ist für diese Zwecke unbrauchbar. Die Leistung der Schachtelklebemaschinen hängt sehr ab von der Qualität des Kleisters, auf dessen Herstellung grosse Sorgfalt verwendet werden soll. Am zweckmässigsten geschieht das Kochen durch direktes Einströmenlassen von Dampf in einen hölzernen Apparat, der so konstruirt ist, dass Metalltheile im Innern des Apparates, soweit diese mit dem Kleister in Berührung kommen, vermieden werden, da die Metalltheile ungleichmässig erhitzt werden, wodurch ein Anbrennen des Kleisters erfolgen kann. Die Herstellung des Kleisters geschieht in folgender Weise: Ein bestimmtes Quantum gewöhnliches Weizenmehl wird mit der fünffachen Menge kalten Wassers gemischt in der Art, dass man das Mehl durch das Loch im Deckel des Apparates in möglichst dünnem Strahl in das Wasser laufen lässt, wobei das Rührwerk ununterbrochen im Betrieb sein muss, um ein gleichmässiges Vermengen des Mehles mit dem Wasser zu erreichen und die Bildung von Knoten auszuschliessen. Dann lässt man Dampf einströmen. Während des Kochens muss der Kleister fortwährend gerührt werden und mit dem Rühren ist auch nach dem Abstellen des Dampfes so lange fortzufahren, bis der Kleister für den Gebrauch genügend abgekühlt ist. Um das Sauerwerden zu verhüten, wird dem Kleister etwas Alaun oder Karbolsäure zugesetzt. Man

hat auch hier, hauptsächlich in Folge der geringen Haltbarkeit des Kleisters, versucht, andere unter verschiedenem Namen angebotene Produkte einzuführen. Für die Zwecke der Schachtelfabrikation ist indess nur die Anwendung selbsthergestellten Kleisters zu empfehlen.

3. Dextrin. Durch Behandlung von Stärke mit verdünnten Säuren oder durch längeres Erhitzen auf 200—210° C. entsteht das Dextrin, das je nach der Darstellung und der Höhe der angewandten Temperatur ein weisses, gelbes bis braunes Pulver bildet, welches in Wasser vollkommen löslich sein soll. Ein Gehalt an Maltose, der durch den süssen Geschmack erkennbar ist, macht das Dextrin für die Zündwaarenfabrikation unbrauchbar. Die Maltose macht die Zündmasse hygroskopisch und zuletzt unentzündlich. Weisses Dextrin ist fast unverwendbar und als das geeignetste erscheint das lichtbraune (chamois). Dextrin darf nicht hygroskopisch sein, es muss geruchlos, von fadem Geschmack, ein leicht bewegliches Pulver und im Wasser gut löslich sein.

Das Dextrin wird hauptsächlichst zur Herstellung von Phosphor-Mennigezündmassen verwendet und eignet sich hierzu insofern gut, als dieselben dadurch stark glänzende Köpfchen mit sehr glatter Oberfläche bilden. Diese sind namentlich dort nothwendig, wo noch sogenannte „metallisirte" Zündhölzer fabricirt werden, wie z. B. in Oesterreich. Zu diesem Zweck werden die getrockneten Zündhölzer rasch in eine schwache Gummilösung gebracht, mit den Köpfen nach oben in die Trockenkammer zurückgestellt und daselbst kurze Zeit der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt. Das an der Oberfläche in sehr dünner Schicht entstehende Schwefelblei erscheint als silberglänzender Ueberzug der Köpfchen. Einen praktischen Werth hat dieses Verfahren absolut nicht, dagegen vielfache Unannehmlichkeiten und Kosten im Gefolge, weil der Natur der Sache nach diese „Versilberung" höchst unbeständiger Natur ist. Thatsache ist ferner, dass auch bei sehr vorsichtiger Fabrikation die mit Dextrin hergestellten Phosphorhölzer nach einigem Lagern viel von ihrer Entzündlichkeit einbüssen, ja dieselbe ganz verlieren. Es ist dies schon häufig erkennbar an dem veränderten Aussehen der Hölzer, weil ursprünglich ganz dunkelbraune glänzende Zündköpfe mehr oder weniger missfarbig röthlich und dann schwer entzündbar oder ganz unentzündlich werden. Wodurch diese Veränderung bewirkt wird, ist wohl noch nicht untersucht worden. Es dürfte zu empfehlen sein, das Dextrin zu solchen Zündmassen gar nicht zu verwenden.

Das Dextrin muss mit Wasser eine farblose, völlig klare, weder sauer noch alkalisch reagirende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau oder violett färben, nicht durch Kalkwasser getrübt werden, durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt werden (lösliches Stärkemehl) und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf.

Beim Erhitzen auf Platinblech muss es ohne Rückstand verbrennen. Eine blaue oder violette Färbung durch Jod zeigt unverändertes oder lösliches Stärkemehl, oxalsaures Ammoniak Kalk, Kalkwasser Oxalsäure, Bleiessig Gummi arabicum oder Pflanzenschleim an.

Ueber die Untersuchung der Handelsdextrine hat Hanofsky[1]) eine Abhandlung veröffentlicht. Er empfiehlt folgendes Verfahren:

Bestimmung des im kalten Wasser löslichen Antheiles. Man schüttelt 25 g Substanz in einem 500 ccm-Kolben mit kaltem Wasser aus, füllt zur Marke auf, lässt absetzen, filtrirt durch ein Faltenfilter und bestimmt in der Flüssigkeit Maltose, Dextrin und die Acidität. Die Bestimmung der Maltose erfolgt am besten gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung. Die Kochdauer beträgt 5 Minuten. Man arbeitet mit vierfacher Verdünnung (10 ccm Fehling'sche Lösung und 40 ccm Wasser). Durch eine Vorprobe wird bestimmt, wie viel von der Lösung zur Reduktion von 10 ccm Fehling'scher Lösung nothwendig ist, sodann nimmt man bei einer zweiten Bestimmung nur 1—2 ccm weniger und verdünnt mit so viel Wasser, dass das Gesammtvolumen 57—58 ccm beträgt. 113 Th. Kupfer entsprechen 100 Th. wasserfreier Maltose; hiernach ergeben sich bei vierfacher Verdünnung für 113 Th. Kupfer 91,3 Th. Maltose, oder für 1 Th. Kupfer 0,808 Th. Maltose, woraus sich für 100 g Substanz M g Maltose berechnet. — Zur Bestimmung des Dextrins verdünnt man 50 ccm der Lösung (oder 100 ccm, wenn die Menge des Unlöslichen gross ist) auf 200 ccm und hält mit 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 zwei Stunden lang unter Rückfluss in gelindem Sieden. Sodann neutralisirt man in einem 300 oder 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und bestimmt die Dextrose mit Fehling'scher Lösung. Beträgt die Menge der ermittelten Dextrose für 100 g Substanz D g, so berechnet sich der Dextringehalt, da 20 Th. Dextrose 19 Th. Maltose entsprechen, zu 0,9 (D — 1,05 M). — Die Acidität bestimmt man durch Titriren von 50 ccm der Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und Phenolphtaleïn. Diese Bestimmungen sind mit einem Fehler behaftet, wenn man das Volumen des Rückstandes im Kolben vernachlässigt, was indess in den meisten Fällen geschehen kann. Ist aber die Menge des Unlöslichen sehr gross, so bringt man zweckmässig eine Korrektur an. Nimmt man das spec. Gew. der rückständigen Stärke zu 1,6 an, so ergiebt sich das von 500 ccm in Abzug zu bringende Flüssigkeitsvolumen zu $v = \frac{p}{1,6}$, wenn p die Menge der Stärke in 25 g Substanz ist. Bei 40 % Stärke beträgt dieses Volumen nur 6,2 ccm.

[1]) Mitth. des k. k. technol. Gewerbemuseums in Wien 1889; Chem.-Ztg. Rep. 1890, 148.

Bestimmung des in kaltem Wasser unlöslichen Rückstandes. Derselbe besteht fast ausschliesslich aus Stärke. 2,5—3 g Substanz werden mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 zwei Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, wobei Stärke, Dextrin und Maltose in Dextrose übergehen. Letztere bestimmt man, nachdem neutralisirt und auf 300 oder 500 ccm aufgefüllt ist, mit Fehling'scher Lösung. Beträgt die Dextrose für 100 g Substanz D_1 g, so berechnet sich hieraus die Stärke in % zu 0,9 ($D_1 - D$).

Ist der Wassergehalt durch Trocknen bei 110° C. zu W % und der Aschengehalt zu A % ermittelt worden, so rechnet man die Menge „sonstiger organischer Stoffe" zu

$$100 - (\text{Maltose} + \text{Dextrin} + \text{Stärke} + W + A).$$

Verf. fand nach vorstehendem Verfahren in mehreren Dextrinen

	Maltose	Dextrin	Stärke	Wasser	Asche	sonstige organ. Substanzen	Acidität
I	4,25	47,78	35,55	10,11	0,27	2,04	40,0 ccm $^1/_{10}$-N.-Kalilauge
II	10,90	36,75	43,20	7,02	0,39	1,74	26,6 - -
III	3,75	29,46	58,00	6,85	0,60	1,34	25,3 - -

3. Gummi[1]). In der Zündwaarenfabrikation werden drei Sorten verwendet: das arabische, Senegal- und Tragantgummi.

a) Das arabische Gummi bildet unregelmässige, linsen- bis wallnussgrosse, durchsichtige, glänzende und spröde Stücke von weisser, weingelber bis brauner Farbe, die innen meist von Rissen durchzogen sind, und solche auch an ihrer Oberfläche zeigen, weshalb sie leicht zu zerbrechen und zu pulvern sind. Sie werden an der Luft nicht feucht, zeigen einen muscheligen, glänzenden Bruch und geben mit kaltem Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwerflüssige, etwas fadenziehende, aber weder zähe, noch gallertartige, schwach opalisirende Lösung, welche schwach sauer reagirt und sehr klebend ist. Der Geschmack des arabischen Gummi, der beim Zerkauen zerspringt und sich im Munde leicht auflöst, ist fade und schleimig.

Es ist seines hohen Preises wegen vielen Fälschungen, meist durch unlösliches Kirschharz, Dextrin u. s. w. ausgesetzt und, um zu einzelnen Zwecken werthvoller zu erscheinen, mit schwefliger Säure gebleicht, wodurch es, weil es davon Schwefelsäure zurückhält, für die Zündmasse unbrauchbar wird. — Besonders seitdem sich die Exportverhältnisse aus dem Sudan so ungünstig gestaltet haben, wird das arabische Gummi mit

[1]) Nach Kellner's Zündwaarenfabrikation.

Senegalgummi verfälscht, ja es wird dieses letztere nach Liebermann[1]) sehr oft geradezu für arabisches verkauft[2]).

b) Das Senegalgummi bildet grössere, durchsichtigere, runde Stücke, zeigt seltener Risse, die dasselbe bis in sein Inneres zerklüften, als wie das arabische und hat im Innern häufig thränenartige grosse Lufthöhlen; es ist aussen rauh und wenig glänzend, fast weiss bis röthlich gelb und auf dem Bruche grossmuschelig und einen starken Glanz zeigend.

Nach Liebermann[3]) bildet das Senegalgummi entweder farblose, schwach gelbliche oder an der Oberfläche auch weissliche Stücke, vom Aussehen geätzten Glases, die jedoch in ihrem Innern glänzend und durchsichtig sind. Die Stücke sind gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, cylindrisch, wurmförmig geringelt. Man findet jedoch auch rundliche, verschieden grosse Stücke, welche aussehen, als wenn sich auf einem grösseren Tropfen nach dessen Erstarren ringsherum kleinere gelagert hätten. Sie sind also gewissermaassen maulbeerförmig.

Ist das zu untersuchende Gummi nicht künstlich zerkleinert (zerstossen), so genügt schon die Beobachtung dieser angegebenen äusseren Eigenschaften, um arabisches und Senegalgummi von einander zu unterscheiden. Auch die Anwesenheit anderer einheimischer Gummiarten erkennt man nach Liebermann in diesem Falle an ihren von den obigen abweichenden Formen.

Ausser durch sein äusseres Ansehen lässt sich Senegalgummi vom eigentlichen arabischen Gummi dadurch unterscheiden, dass es an der Luft allmählich feucht[4]), durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird.

Es ist schwerer in Wasser löslich und ist dessen Lösung dabei mehr schleimig und gallertartig und gerinnt leicht mit einer Reihe chemischer

---

[1]) Chem.-Z. **1890**, 665.

[2]) Eine leichte Unterscheidung beider (Ermittelung der Jodzahl etc.) findet sich in dem späteren Abschnitte „Harze“ angegeben.

[3]) l. c.

[4]) Nach Liebermann und Kramsky (Chem.-Z. **1890**, 665) ist die Behauptung, dass Senegalgummi hygroskopischer wäre als arabisches, unrichtig. Es wurde der Wassergehalt beider Gummisorten bei 105° bestimmt und die so getrockneten Substanzen nach 24stündigem Stehen in feuchter Luft wieder gewogen. Es erwies sich hierbei das arabische Gummi um ein geringes noch hygroskopischer als das andere. Gefunden:

	Senegalgummi	Arabisches Gummi
Wasser	13,39 Proc.	14,56 Proc.
In 24 Stunden wieder aufgenommenes Wasser der getrockneten Probe .	6,15 -	6,34 -

Präparate, weshalb eine damit bereitete Zündmasse unter Umständen wenig Bindekraft besitzt.

c) Tragantgummi kommt in vielen Sorten im Handel vor. Es ist geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe, so dass es sich nur schwer pulvern lässt. Nur ein geringer Theil löst sich wirklich in Wasser, sondern es quillt grösstentheils darin zu einem nicht klebrigen, aber dennoch sehr leimend wirkenden Schleim auf, der sich in der hinreichenden Menge Wasser vertheilen lässt. Es wird den Zünd-, zumal den Sicherheits-Zündmassen hauptsächlich deswegen in kleinen Mengen zugesetzt, um erstens die schwereren Theile derselben mehr in der Schwebe zu erhalten und zweitens, damit es den Leim- oder Gummimassen nach dem Trocknen mehr Härte und dadurch mehr Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse verleiht; und ausserdem noch, weil man die Leimmassen ohne einen kleinen Zusatz von Tragantgummi warm vertunken müsste.

Es ist zu empfehlen, das Tragantgummi scharf zu trocknen, wodurch es spröder wird und sich leichter pulverisiren lässt, und es dann grob (wie Suppengerste) mahlen zu lassen. Es löst sich dann leichter, resp. quillt gleichmässiger und schneller auf und giebt infolgedessen mehr aus.

Nach Reuter[1]) ist die Angabe des Arzneibuches, „mit 50 Th. Wasser giebt gepulverter Traganth einen trüben Schleim, der durch Natronlauge gelb gefärbt wird", dahin zu präcisiren, dass diese Gelbfärbung erst dann eintritt, wenn die Mischung kurze Zeit im Wasserbade erwärmt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bleiben sowohl gepulverter Tragant, als der daraus bereitete Schleim, auf Zusatz von Natronlauge stundenlang vollkommen farblos.

Ein billiges Ersatzmittel für Tragantgummi wurde von dem Wiener Chemiker Carl Boschan gefunden. Es ist dies ein Gemenge von 20 Th. Stärke, 6 Th. Leim und 2 Th. Glycerin in Wasser gesotten, welches in seiner Leistung dem Tragant vollkommen gleichsteht.

Anhang: I. Unterscheidende gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin.

Liebermann[2]) hat hierfür folgenden Gang angegeben.

1. Aeussere Prüfung des nicht künstlich zerkleinerten arabischen Gummis
2. Aeussere Prüfung des Senegalgummis

} siehe oben.

[1]) Apoth.-Z. **1890**, 628.
[2]) Chem.-Z. **1890**, 665.

3. In Wasser sind beide Gummiarten vollkommen löslich, es bleiben nur kleine Holzpartikelchen zurück, welche bei arabischem Gummi gewöhnlich röthlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt sind, wie sein Assistent Kramsky bemerkt hat. Diese Holzpartikelchen finden sich auch in den sehr reinen Gummisorten. Andere Gummiarten, z. B. Kirschgummi, lösen sich nur theilweise in Wasser. Es bleibt eine gequollene Masse zurück, welche sich nur bei anhaltendem Kochen oder sehr lange fortgesetzter Digestion löst.

4. Die wässerige Lösung beider Gummiarten giebt mit Kalilauge und einigen Tropfen einer Kupfervitriollösung bläulichen Niederschlag, doch ist dieser beim arabischen Gummi viel beträchtlicher, ballt sich zusammen und steigt an die Oberfläche der in der Eprouvette befindlichen Flüssigkeit, während der Niederschlag mit Senegalgummi schwächer, kleinflockiger ist und in der Flüssigkeit mehr gleichmässig vertheilt bleibt.

Beim Erwärmen lösen sich diese Niederschläge nur ganz wenig. Reduktion findet auch bei starkem Erhitzen (Kochen) nicht statt.

5. Dextrinlösungen geben mit Kali und Kupfervitriol auch bläuliche Niederschläge, welche sich beim Schütteln und in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber vollkommen lösen, so dass dunkelblaue, klare Flüssigkeiten entstehen. Beim Kochen findet nach einiger Zeit vollständige Reduktion des Kupferoxydes statt.

6. Mit verdünnter Kalilauge in einem Probirrohr längere Zeit erhitzt, werden Lösungen von arabischem Gummi und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi färben sich kaum oder doch nur schwach gelblich.

7. Gemenge von Gummi arabicum und Gummi Senegal verhalten sich gegen Kalilauge und Kupfervitriollösung wie Senegalgummi allein, beim Kochen mit Kalilauge (ohne Kupfervitriol) jedoch wie Gummi arabicum-Lösung, d. h. die Flüssigkeit wird bernsteingelb.

8. Lösungen von Gemengen, bestehend aus Gummi arabicum und Dextrin, verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriol, das Aussehen des bläulichen Niederschlages betreffend, wie Gummi arabicum-Lösungen. Beim längeren Kochen findet jedoch, wenn die Dextrinmenge nicht zu gering war, Reduktion statt, wie auch in Gemengen von Senegalgummi und Dextrin.

9. Bei zu geringen Mengen von Dextrin kann die Reduktion ausbleiben. In solchen Fällen muss der durch Kali und Kupfervitriol entstandene Niederschlag nach vorhergegangenem mässigen Erwärmen der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Das nun von Gummi befreite, aber immer etwas milchig trübe Filtrat wird gekocht. Deutliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul (oder gelbem Hydrat) zeigt Dextrin an.

10. In gleicher Weise muss die Trennung vorgenommen werden,

wenn es sich um Gemenge beider Gummiarten mit Dextrin handelt. Der Kupferniederschlag, welcher die Gummisäuren enthält, wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit einem grossen Ueberschusse von Alkohol gefällt. Man lässt $^1/_2$—1 Tag absitzen, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht die am Boden des Gefässes befindliche, durchscheinende Gummischeibe mit Alkohol, lässt die zurückbleibenden kleinen Alkoholmengen verdunsten, oder löst gleich in heissem Wasser und prüft nun diese wässrige Lösung auf arabisches resp. Senegalgummi nach Punkt 4, 6 und 7.

Die Untersuchung von arabischem Gummi kann also nach folgendem Schema vorgenommen werden.

A. Aussehen des Gummi nach Punkt 1 und 2, wenn die Substanz nicht zerstossen ist.

B. Lösung der pulverisirten Substanz in lauwarmem Wasser. Beobachtungen nach Punkt 3. Löst sich die Substanz nur theilweise, unter Zurücklassung einer gequollenen gallertartigen Masse, so hat man es mit Kirschgummi oder dergl. („Gummi nostras“) oder einem Gemenge zu thun, welches solches enthält. Hat sich die Substanz bis auf eine Trübung und einige Holzpartikelchen gelöst, so wendet man sich zu

C. Man versetzt die wässerige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach und filtrirt.

a) Filtrat, welches Dextrin enthalten kann, wird nach Punkt 9 geprüft.

b) Niederschlag wird nach Punkt 10 behandelt. Wird die wässerige Lösung der nach der dort angegebenen Methode dargestellten Gummisäuren mit einem Ueberschusse von Kalilauge und etwas Kupfervitriol versetzt, so entsteht entweder ein Niederschlag, welcher sich zusammenballt und in die Höhe steigt, oder einer, welcher mehr gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilt bleibt.

Niederschlag zusammengeballt.
Arabisches Gummi.
(Die wässerige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb.)

Niederschlag ballt sich nicht.
Senegalgummi oder Gemenge von Senegal- und arabischem Gummi.
Man kocht die wässerige Lösung mit Kalilauge.
Bernsteingelbe Farbe: Gemenge von arabischem und Senegalgummi.
Färbt sich nicht oder nur schwach gelblich: Senegalgummi.

II. Nachweis von Ersatzgummis[1]).

Seit den bekannten wirren Verhältnissen im Sudan und anderen Ländern Inner-Afrikas kommen gute, klebkräftige Gummisorten nur spärlich und zu hohen Preisen auf den Markt. Die Folge davon ist eine wilde Jagd nach Ersatzmitteln, welche uns in den letzten Jahren aus Süd-Amerika, Australien etc. in grossen Mengen bescheert wurden. Einige dieser Ersatzgummis erwiesen sich für gewisse technische Zwecke als brauchbar; sie waren gut löslich, standen jedoch sämmtlich an Klebfähigkeit dem echten Gummi arabicum nach. Ganz anders verhält es sich mit einzelnen Sorten, welche zwar ein sehr verlockendes Aeussere zeigen, die jedoch, selbst in heissem Wasser, nur aufquellen und vollständig unlöslich sind. Es wurde bereits in der „Chemiker-Zeitung" darauf hingewiesen[2]), dass ein derartiges Gummi durch Kochen unter hohem Druck löslich gemacht werden kann. Das ist wohl richtig, aber abgesehen davon, dass nur in den wenigsten Fabriken geeignete Kochapparate zur Verfügung stehen, muss doch bemerkt werden, dass derartig gelöstes Gummi nur eine ganz minimale Klebkraft besitzt, welche nicht einmal die des Stärkekleisters erreicht. Es bliebe daher nur die Verwendung als Verdickungsmittel, doch ist auch in diesem Falle Stärke und Tragant bei Weitem vorzuziehen.

So lange derartiges Gummi unvermischt in den Handel kam, konnte wohl nur der Unerfahrene getäuscht werden. In neuester Zeit wird jedoch dieses Gummi in ein grobes Pulver verwandelt, mit dem gleichen Theile Gummi Gheziri gemischt und von Geschäftsreisenden als Gummi in granulis — natürlich als „Gelegenheitskauf" — angeboten. Eine einfache Lösungsprobe ergiebt ein günstiges Resultat, da die aufgequollenen, gallertartigen Theilchen des falschen Gummis in der Lösung suspendirt und vollkommen unsichtbar bleiben. Eine event. nachträgliche Reklamation bleibt natürlich unberücksichtigt, da die Sendung laut Muster erfolgt ist. Viele Firmen wurden bereits auf diese Weise geschädigt. Um eine derartige Fälschung sicher zu erkennen, sei folgendes einfache Verfahren empfohlen.

Man übergiesse das verdächtige Gummi mit der 10fachen Menge heissen Wassers und lasse unter öfterem Umrühren 3—4 Stunden stehen. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandtheile wird die Hälfte

---

[1]) Aus der Abhandlung „Moderner Gummischwindel" von Jaksch (Z. angew. Ch. 1891, 78).

[2]) Chem.-Z. 1887, 1566; Chem.-Z. Rep. 1888, 203.

der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Procedur wird binnen einer Stunde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Theile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise lässt sich noch ein Zusatz von 5 Proc. genau erkennen.

Gasfabrikation. Ammoniak.

Von

Dr. **Otto Pfeiffer,**

Chemiker der städt. Gas- und Wasserwerke, Magdeburg.

Allgemeines. Aus der Aufeinanderfolge der im Fabrikationssystem des Gasanstaltbetriebes sich vollziehenden Processe ergiebt sich die Eintheilung der hier nöthigen chemisch-technischen Untersuchungen in ungezwungener Weise. Der Betrieb des Retortenofens bei Kohlengasgewinnung erheischt Untersuchung des zur Beheizung dienenden Brennmaterials, sei es, dass dieses in Gestalt von Kohle oder Koks auf dem Rost, sei es, dass es indirekt nach der Verwandlung in Generatorgas verbrannt wird. Nächst der Ermittelung des Heizwerthes, welche hier in erster Linie in Frage kommt, ist in Bezug auf den Ofenbetrieb die Kenntniss der Temperaturverhältnisse im Ofengewölbe, den Retorten und den Feuerzügen von Bedeutung, da diese einerseits Aufschluss geben über die gleichmässige Vertheilung der Wärme, Intensität derselben und Stetigkeit, anderseits, in Verbindung mit Rauchgasanalysen, über die durch die abziehenden Schornsteingase bedingten Wärmeverluste. Auch die Kontrole der Schieberstellung, bezw. die Ermittelung der in den einzelnen Theilen und Zügen des Ofens herrschenden Zugverhältnisse kann zum Gegenstand nutzbringender Untersuchung werden.

Als Rohstoff bietet naturgemäss das Vergasungsmaterial, insbesondere die Gaskohle das grösste Interesse. Ihre vollständige Analyse vermag hinsichtlich der Tauglichkeit zur Gasfabrikation manche werthvollen Anhaltspunkte zu bieten; doch wird zur Ausschlag gebenden Bewerthung stets der praktische Vergasungsversuch herangezogen werden müssen.

Die Zusammensetzung des Gases wird verschiedentlich zum Gegenstand der Untersuchung. Schon für die Kontrole des Ofenbetriebs leistet die Analyse schätzbare Dienste, indem die Generatorgase

sowohl wie ihre Verbrennungsprodukte nach den bereits im einleitenden Absatz gegebenen Andeutungen zu untersuchen sind. Von Produktionsgasen kommen in Betracht: Kohlengas (Rohgas und Strassengas), Holz- und Torfgas, Oelgas, Wassergas, Mischgas (Dowsongas). In der Reinigung begriffenes und fertiges Produktionsgas ist im Allgemeinen nach ein und denselben Regeln zu analysiren. Gewisse verunreinigende Bestandtheile, die im Rohgas vornehmlich zu bestimmen sind, werden mittels derselben Methoden auch im Strassengas nachgewiesen. Eine Schranke zwischen beiden Kategorien von Gasen im Hinblick auf die Untersuchungsmethoden aufzustellen, wie von Seiten anderer Autoren geschehen ist, empfiehlt sich hier um so weniger, als dann auch für die Abarten des Kohlengases und für Wassergas eine Unterscheidung der Untersuchungsmethoden zu verlangen wäre, was füglich unterlassen werden kann. Wir werden uns also auf ein einziges Kapitel über Gasanalyse beschränken, in welchem alles über den Gegenstand Wissenswerthe zu finden ist.

Der Analyse schliesst sich die Bestimmung des Heizwerthes, des specifischen Gewichtes und der Leuchtkraft des Gases an, womit die Eigenschaften desselben nach allen Richtungen definirt sind.

Als Nebenprodukt der Gasfabrikation besitzt die gebrauchte Reinigungsmasse einen ziemlich beträchtlichen Verkaufswerth durch ihren Gehalt an Cyanverbindungen, Schwefel und Ammoniak, welche Bestandtheile zu bestimmen sind. Auch für die Betriebskontrole kann die periodische Feststellung ihres Gehaltes von Nutzen sein, wenn man die Wirkung der Masse in den Reinigerkästen genauer verfolgen will. Frische Masse ist zu prüfen auf ihren Gehalt an wirksamem Eisenoxydhydrat, auf Grösse der Schwefelwasserstoffabsorption und auf Volumgewicht.

Im Gaswasser ist vornehmlich festzustellen die Grädigkeit und der Ammoniakgehalt. In selteneren Fällen wird eine Bestimmung der mit dem Ammoniak verbundenen Säuren erwünscht sein.

Die Gaswasseruntersuchung lenkt hinüber auf die Verarbeitung dieses Nebenprodukts auf Salmiakgeist und Ammoniakpräparate, mit deren Herstellung sich grössere Gasanstalten selbst befassen. Zur Destillation des Wassers mit Kalk behufs Abtreibung des Ammoniaks bedarf es der Feststellung des Wirkungswerthes vom Aetzkalk, sowie der Ermittelung des nöthigen Kalkzusatzes zum Gaswasser. Fertiger Salmiakgeist ist auf seinen Gehalt, sowie auf Reinheit zu prüfen; das Nämliche gilt in Bezug auf die Ammoniaksalze.

Die Untersuchung von Koks als Nebenprodukt gestaltet sich genau nach den für Brennstoffuntersuchungen gegebenen Principien, auf welche hier zu verweisen ist.

Ein wichtiges Nebenprodukt, der Theer, wird in einem besonderen nachfolgenden Kapitel abgehandelt werden. —

Mit dieser Aufzählung ist indessen die Reihe der in Gasanstaltsbetrieben vorkommenden chemischen Arbeiten noch keineswegs erschöpft: sie soll vielmehr lediglich als Richtschnur dienen zur Aufstellung eines bestimmten Arbeitsprogrammes, nach welchem der Chemiker seine regelmässig auszuführenden Untersuchungen vornehmen, und das er unter Umständen seiner vorgesetzten Behörde vorlegen kann, sofern ihm daran gelegen ist, über die Art der nöthigfallenden Untersuchungen ein übersichtliches Bild zu entwerfen. Im Uebrigen sei jedoch davor gewarnt, dass ein aufgestelltes Arbeitsprogramm die volle Thätigkeit des Gasanstaltchemikers in Anspruch nehme; indem dieser — unter Voraussetzung des nöthigen Eifers für die Sache und Trieb zu wissenschaftlichen Arbeiten — bei einigem Spielraum in der Verfügung über seine Zeit nach den verschiedensten Richtungen hin viel nützlicher wirken kann, als durch übermässige Anhäufung von Untersuchungs-Ergebnissen, die von einer gewissen Grenze ab einen nur mehr statistischen Werth besitzen. Die Fülle der sich im Gasanstaltsbetrieb geradezu aufdrängenden chemischen und physikalischen Arbeiten anderer Art, als der hier bezeichneten, ist gross genug, um dem ausgesprochen wissenschaftlich Beanlagten zu erspriesslichem Schaffen dauernd Anregung zu geben. — Nicht selten ist schon von vornherein dafür gesorgt, dass dem Gaschemiker auch Arbeiten von anderen Gebieten zufallen; so hat er im städtischen Amte häufig die auf die Wasserversorgung bezüglichen Untersuchungen vorzunehmen, wie überhaupt alle in den kommunalen technischen Betrieben auftretenden chemischen Fragen zu behandeln. Seiner beruflichen Ausbildung und speciellen Thätigkeit nach ist er wesentlich technischer Chemiker und als solcher zur Bearbeitung der in die städtischen Betriebe einschlägigen Fragen entschieden besser qualificirt als etwa der Nahrungsmittelchemiker, mit dessen Rath sich einige Städteverwaltungen begnügen[1]).

[1]) Ein namhaftes grossstädtisches Untersuchungsamt allgemeiner Richtung fasst in seinem Jahresbericht die Arbeiten auf gastechnischem Gebiete in der stattlichen Zahl von beiläufig 300 Geschäftsnummern zusammen; es wurde nämlich fast täglich das Leuchtgas untersucht auf Kohlensäure, Lichtstärke und Druck: mit weiter etwa einem Dutzend Ammoniakbestimmungen im Gaswasser ist das Repertoire der für die Gasanstalten gelieferten Untersuchungen erschöpft.

I. Ofenbetrieb.

Bei der modernen Kohlengasfabrikation kommen fast nur noch Generator-Retortenöfen verschiedener Systeme in Anwendung, seltener Oefen mit Rostfeuerung und Perretfeuerung (mit Unterwindgebläse), welche man jedoch aushülfsweise gern heranzieht, da sie rascheres Anheizen des Ofens gestatten.

1. ***Fester Brennstoff.*** Als solcher dient beim Generatorofen ausschliesslich Koks, bei Rostfeuerung auch Schwarzkohle, bei Perretfeuerung Koksgrus. Eine Elementaranalyse zum Zwecke der Heizwerthbestimmung wird nach den in Bd. I, S. 228 und Bd. II, S. 541 gegebenen Regeln zur Ausführung gebracht, auf welche hier verwiesen sei. Ausser der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird noch erforderlich diejenige des Schwefels (nach dem Verfahren von Eschka, Bd. I, S. 226), der Asche, des Wassers (S. 223) und des Stickstoffs (nach Kjeldahl, Bd. I, S. 227 u. II, S. 378 ff.); letztere, um aus der Differenz der gefundenen Bestandtheile gegen 100 den Sauerstoffgehalt ableiten zu können. Aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung des Brennstoffs berechnet sich dann dessen Heizwerth nach der Dulong'schen Formel in Kalorien:

$$81\,C + 290\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25\,S - 6\,aq.$$

(vereinbarte Formel des „Vereins deutscher Ingenieure"). — Die Heizwerthberechnung giebt — entgegen den Behauptungen einiger Autoren — für Koks, Steinkohle und Braunkohle durchaus richtige, mit den Ergebnissen guter Kalorimeter (Berthelot'sche Bombe) übereinstimmende Werthe, wie Bunte durch zahlreiche, aufs genaueste geführte Kontrolversuche endgiltig nachgewiesen hat[1]). Allerdings bedarf es peinlich genauer Gesammtanalysen, insbesondere des Wasserstoffs; es sind mindestens zwei Analysen mit befriedigender Uebereinstimmung (bis auf 0,2 %) zur Ausführung zu bringen.

Bezüglich der Heizwerthbestimmung mittels der Berthelot'schen Bombe ist auf die Bd. I, S. 230 gegebenen Ausführungen zu verweisen.

2. ***Generatorgase.*** Das im Generatorschacht entwickelte Heizgas soll möglichst wenig Kohlensäure, dagegen um so mehr Kohlenoxyd (neben Wasserstoff) enthalten, namentlich dann, wenn der Generator nicht in den Ofen selbst eingebaut, sondern vor oder hinter demselben aufgestellt ist. Zur Entnahme der Gasproben bedient sich Verfasser eines $^1/_2$-zölligen, 1 m langen Eisenrohres, in welchem eine glasirte

[1]) Muspratt's Chemie IV. Aufl., IV. Bd., S. 291.

Porzellanröhre[1]) gelagert ist, die sich durch einen durchbohrten Kork verschieben lässt, welcher das eine Ende des Eisenrohres verschliesst. Mit dem offenen Ende wird das Rohr in die glühende Koksfüllung des Generatorschachtes gestossen; dann kann man das Porzellanrohr nachschieben, so dass sein Ende frei zwischen den glühenden Brennstoff hineinragt. — Die Analyse selbst kann nach den im Abschnitt über „Technische Gasanalyse“ (Bd. I, S. 183) gegebenen Principien ausgeführt werden. Kohlenoxyd und Wasserstoff, auf welche es besonders ankommt, bestimmt Verfasser weit genauer und zugleich bequemer mittels der Bunte'schen Bürette durch fraktionirte Verbrennung, worüber in dem folgenden Abschnitt über Gasanalyse, Gang der Untersuchung, sub a) und b) das Nähere nachzulesen ist. Es werden 100 ccm Generatorgas in der unter b) gegebenen Apparatur zur Abmessung gebracht und darin die Kohlensäure bestimmt. Dann werden 15 bis 20 ccm Luft zu dem Gasrest gefügt und die Verbrennung über Palladiumasbest vollzogen (vergl. Unters. mittels der Bunte-Bürette, unter a)). Nach Messung der Kontraktion (c) wird die Verbrennungskohlensäure zur Absorption gebracht und so auch ihr Volumen gemessen. Es ist dann:

$$CO = CO_2;\ H = {}^1/_3\,(c - {}^1/_2\,CO_2).$$

Der Heizwerth des Generatorgases berechnet sich aus der procentischen Zusammensetzung nach den später ausführlich zu gebenden Regeln; die Formel lautet hier abgekürzt: Heizwerth von 1 cbm = 30,6 (H + CO) cal. (oberer Heizwerth). Der Heizwerth für 1 cbm Generatorgas mit 24,5 % CO und 17,2 % H beträgt z. B. hiernach (24,5 + 17,2) 30,6 = 1275 cal.

3. ***Verbrennung im Retortenofen.*** Eine der dankbarsten Aufgaben besteht in der Ueberwachung der Verbrennungsvorgänge im Generator-Retortenofen, wobei es insbesondere darauf ankommt, dass die Verbrennung in einer der Theorie sich nähernden Weise vollziehe, ohne Mangel, aber auch ohne Ueberschuss an Sekundärluft. Nur in diesem Falle lässt sich mittels des gegebenen Heizgases die höchste Temperatur erzielen, da die bei der Verbrennung frei werdende Wärmemenge innerhalb des kleinsten Raumes entwickelt wird[2]). Der erfahrene Praktiker ist allerdings in der Lage, auch ohne chemische Hülfs-

---

[1]) Röhre No. 0,2008 der Berliner Porzellanmanufaktur.

[2]) Variante: Wenn man von dem Vorgang Bunte's ausgeht (Muspratt, Bd. IV, Art. Heizstoffe), so lässt sich die durch die Verbrennung zu erzielende Temperatur ausdrücken durch einen Quotienten, welcher die Verbrennungswärme im Zähler, die Wärmekapacität der gebildeten Produkte aber im Nenner hat: $T = \frac{W}{C}$.

mittel über den Stand der Verbrennung nach der einen oder anderen Richtung hin Schlüsse zu ziehen. Die im Ofengewölbe und den Zügen herrschenden Temperaturverhältnisse — soweit sie aus der Gluthfarbe durch das geübte Auge beurtheilt werden können — sind ihm maassgebend für etwaigen Luftüberschuss, welcher abkühlend wirkt; grösserer Mangel an Sekundärluft kann andererseits leicht erkannt werden an dem Auftreten blauer Kohlenoxydgasflammen, die in den Zügen auftreten, sowie an der stärkeren Erwärmung der letzteren bis zum Schornstein hin. Genauen Aufschluss über den Zustand der Verbrennung kann indessen nur die Gasanalyse ertheilen. Diese bietet ausserdem die Möglichkeit, durch gleichzeitige Probenahme von verschiedenen Stellen der Züge, etwa aus verschiedenen Höhen (Zonen) des Ofens, über den Zustand des Mauerwerks im Hinblick auf Dichtigkeit der Fugen zuverlässigen Anhalt zu gewinnen, da sich grössere Undichtheiten durch sprungweise Zunahme des Sauerstoffgehaltes in den Verbrennungsprodukten verrathen. Zur Veranschaulichung des Gesagten folgen hier die Rauchgasanalysen von einem längere Zeit im Betrieb gestandenen Retortenofen aus verschiedenen Höhen vom Ofengewölbe, Zone 1, ab bis zum Schornstein, Zone 7, wodurch eben so viele Phasen der Verbrennung bezeichnet werden:

Zone	Kohlensäure %	Kohlenoxyd %	Wasserstoff %	Sauerstoff %
1 (Ofengewölbe)	18,5	2,7	1,4	0
2	19,4	0,6	0,3	0
3 (Anfang der Züge)	19,3	0	0	0,3
4	18,4	0	0	0,6
5	14,0	0	0	6,4
6	7,2	0	0	13,0
7 (Schornstein)	7,2	0	0	13,2.

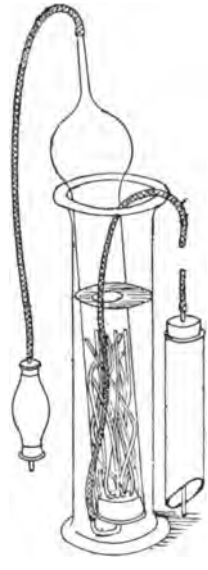
Die Zone der neutralen Verbrennung liegt hier also zwischen 2 und 3, durch welch letztere im vorliegenden Falle die Stelle des Eintritts der Verbrennungsgase aus dem eigentlichen Ofenraum in den Anfang der Züge bezeichnet ist, der für den Ofenbetrieb normale Zustand[1]).

Die Mittel zur Ausführung der Analysen sind die nämlichen wie für die Generatorgasuntersuchung (unter 2). Da die Versuchsreihe möglichst ein und der nämlichen Zeit der Probenahme entsprechen soll, so sind die Proben rasch hintereinander zu ziehen, etwa innerhalb einer Viertelstunde. Ihre vorläufige Aufbewahrung kann erfolgen in Glaskugeln mit Rohransätzen und Schlauchverschlüssen, in der Art des Bd. I S. 185 Fig. 67 skizzirten Glaskörpers. Besser eignen sich für den Transport mehr lang gestreckte (cylindrische) Glaskörper von 150 ccm Inhalt mit

[1]) Pfeiffer, Neutrale Verbrennung im Retortenofen. Journ. f. Gasbel. 1898, S. 605.

nur 5 cm langen Rohransätzen. Die Verschlüsse lassen sich durch Einölen mit Glycerin völlig dicht halten. (Verf. hat derartig gefasste Gasproben nach achttägiger Reise in Untersuchung genommen; sie zeigten sich nicht durch die geringste Menge Luft verunreinigt). Nachdem man die Kohlensäure bestimmt hat, bringt man den Sauerstoff mittels der Phosphorpipette zur Absorption. Gegenwart desselben macht sich alsbald durch das Auftreten von dickem Nebel in der Pipette kenntlich. In diesem Falle hat man nachher nicht auf Kohlenoxyd und Wasserstoff zu prüfen. Bei Ausbleiben der Nebelbildung muss man indessen auf Ueberschuss an brennbaren Gasen gefasst sein, die durch Verbrennung über Palladiumasbest bestimmt werden. Es genügt zu dem Ende die Vermengung des Gasrestes mit 10 bis 20 ccm Luft, die in der Bürette noch bequem Platz hat, und einmaliges Hin- und Herführen durch das erhitzte Palladiumasbeströhrchen. (Vgl. sub 3. Generatorgase, bezw. Gasanalyse a) und b).)

Fig. 85.



Handelt es sich lediglich um Auffindung der neutralen Zone, so bedarf es nicht der vollständigen Rauchgasanalysen, sondern nur der nach Zonen fortschreitenden Prüfung auf Sauerstoff; wo dieser aufzutreten beginnt, ist die neutrale Verbrennung eben überschritten.

Diese Prüfung lässt sich nach dem Verfasser[1]) qualitativ recht einfach und schnell auf folgende Weise bewerkstelligen. Man schliesst in ein Chlorcalciumrohr von etwa 30 cm Länge gelben Phosphor in Stangenform ein, so dass die Röhre bis zur halben Höhe damit angefüllt ist (Fig. 85). Die Einfüllöffnung verschliesst man mit einem Korke, durch welchen ein U-Röhrchen führt. Da der Phosphor an der Luft verzehrt wird, bezw. Feuer fangen kann, so bewahrt man die Röhre in einem Standglas unter Wasser auf. Beim Gebrauch hebt man sie jedoch aus dem Cylinder, so dass das Wasser ausläuft, verbindet das obere, ausgezogene Ende mit einem Saugapparat (Gummipumpe), unten das U-Röhrchen mit einem Gummischlauch, der seinerseits an die Porzellanröhre angeschlossen ist, deren man sich zur Entnahme von Gasproben zu bedienen pflegt. Es empfiehlt sich, die Röhre jetzt wieder in das Wasser zu stecken, um den Phosphor gegen die Ofenausstrahlung zu schützen. Man schiebt nun die Porzellanröhre durch eines der

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 605.

oberen Schaulöcher in den Zug und saugt die Verbrennungsgase durch den kleinen Apparat; zuerst rasch, um ihn damit anzufüllen, dann langsam. Es wird nichts zu bemerken sein, sofern unverbrannte Gase im Ueberschuss vorhanden sind. Ein leichter Dampf, der sich jedesmal beim Ansaugen bildet, um langsam wieder zu verschwinden, hat nichts zu sagen; er wird durch die plötzliche Expansion des im Rauchgase enthaltenen Wasserdampfes hervorgerufen (wie er auch jedesmal wahrgenommen wird, wenn man durch ein Glasgefäss zwecks Probenahme Rauchgas saugt); mit der nachfolgend zu beschreibenden Erscheinung hat er indessen nichts gemein und kann er nicht wohl verwechselt werden. — Die Zonen werden nun der Reihe nach von oben nach unten durchprobirt, was für jeden Versuch einen Zeitaufwand von höchstens 2 Minuten verursacht, bis man an die Stelle mit beginnendem Sauerstoffüberschuss gelangt. Dieser wird sich nun dadurch sehr deutlich zu erkennen geben, dass der Phosphor in Berührung mit den Verbrennungsgasen dicke, weisse Nebel von Phosphoroxyden bildet, welche die ganze Röhre anfüllen. Die gesuchte Zone der neutralen Verbrennung liegt also zwischen dieser Versuchsstelle und der vorangegangenen.

Es liegt auf der Hand, dass man mit Hülfe dieser einfachen Vorrichtung nicht nur die neutrale Verbrennungszone rasch auffinden, sondern dass man dieselbe — unter Bethätigung der Sekundärluftschieber — an jede beliebige Stelle des Ofens verlegen kann[1]).

4. ***Temperaturmessungen.*** Die Feststellung der Hitzegrade in den einzelnen Theilen des Ofengewölbes, den Zügen, dem Schornstein, sowie innerhalb der Retorten verleiht den Untersuchungen der Verbrennungsgase, im Anschluss an diese, erst rechten Werth, da die Temperaturen des Ofens die Wirkung des regelrecht sich vollziehenden Verbrennungsvorganges wiederspiegeln.

Für Temperaturmessungen im Ofen leistet das thermoelektrische Pyrometer von Le Chatelier (Bd. I, S. 173) ganz vorzügliche Dienste. Zur Ersparung der sehr theuren und zerbrechlichen weiten Porzellanschutzröhre („e", l. c.) zieht Verf. den einen Schenkel des Elementes durch eine dünne Biskuitröhre (die auch aus kurzen Bruchstücken bestehen darf), legt den zweiten Drahtschenkel von aussen gegen die Röhre und umwickelt das Ganze mit etwa $^1/_2$ cm dicker Asbestschnur. So vorbereitet wird das Element in ein $^3/_4$ zölliges Eisenrohr gelagert, so dass nur die Verbindungsstelle der Drähte an dem einen Ende frei hervorragt. Im Uebrigen wird der Hohlraum der Röhre an jenem Ende mit Faserasbest fest zugestopft. Das Pyrometer ge-

[1]) Der kleine Apparat kann fertig zusammengestellt bezogen werden von Dr. Brockhoff & Ehrecke, Magdeburg.

stattet so leichtes Hantiren, es hat auch nichts zu sagen, wenn sich die Eisenröhre im Feuer verbiegt.

Die Temperaturen am Scheitel des Retortengewölbes können 1100 bis 1300° C. betragen, im Schornstein 300 bis 600°, je nach Konstruktion des Ofens. Durch richtige Verlegung der neutralen Verbrennungszone auf den Anfang der Züge erhält man die günstigste Vertheilung der Wärme, derart, dass im Ofengewölbe möglichst hohe, im Schornstein möglichst niedere Temperatur herrscht. Es muss übrigens bemerkt werden, dass sich der Erfolg verbesserter Schieberstellung in den Temperaturen erst nach mehreren Stunden ausspricht, weil der massige Bau des Ofens einem raschen Ausgleich hinderlich ist. Aus dem nämlichen Grunde zeigen die meisten Oefen eine grosse Stetigkeit im Grade ihrer Erwärmung, die daher den mittleren Zustand des Ofens besser zum Ausdruck bringt als gelegentliche Analysen der Rauchgase, welche ständigem Wechsel unterworfen sind.

Die Temperaturen in den Retorten, welche im Allgemeinen um 200 bis 300° tiefer liegen als der sie umgebende Ofenraum, sind in mancher Hinsicht von Interesse. Die einzelne Retorte muss die für die Vergasung erforderliche Temperaturhöhe besitzen; Ueberhitzung durch Stichflamme ist andererseits in Rücksicht auf die Dauer des Retortenmaterials zu vermeiden. Eine an den Ofenbau zu stellende Forderung besteht in der Möglichkeit, sämmtliche Retorten gleichmässig an der entwickelten Wärme theilnehmen zu lassen. Der Praktiker vermag aus der Gluthfarbe der geöffneten Retorten über den Zustand der Erwärmung nach beiden Richtungen hin ziemlich sicher zu urtheilen. Für genaue Temperaturmessungen dienen vorzüglich die pyrometrischen Verfahren, die auf der Erhitzung eines Metallkörpers von bekannter Wärmekapacität beruhen (vergl. Bd. I S. 170 sub 9); auch die Segerschen Schmelzkegel (Bd. I S. 168) von Nummer 015 bis 007 können hierzu Verwendung finden. Erstere Methode bietet den Vorzug, dass der ganze Versuch in etwa $^1/_4$ Stunde zu Ende geführt werden kann, indem man den Metallkörper innerhalb der geschlossenen Retorte höchstens 10 Minuten zu belassen braucht, bis er die Temperatur angenommen hat.

5. ***Zugmessungen.*** Werthvolle Anhaltspunkte über den Zustand des Ofens in Bezug auf Dichtheit des Mauerwerks bieten nebst den unter 3. bezeichneten Rauchgasanalysen auch Messungen des Zuges im Verlauf der Abgaskanäle. Bei normaler Beschaffenheit wird der Zug vom Scheitel des Ofengewölbes bis zum Schornstein Zone um Zone stetige Zunahme erfahren. Wo dieses Verhältniss gestört ist, darf man auf inneren Bruch im Mauerwerk schliessen und es strömt Luft aus den Sekundärluftkanälen nach den Rauchgaskanälen. Die leichte Ausführbarkeit der Zugmessungen ermöglicht das rasche Auffinden derartiger

Störungen, über deren Umfang man sich sodann mit Hülfe der Gasanalyse nähere Vorstellung verschaffen kann. Beispielsweise war der Zug in der linken Hälfte eines guten Ofens im Verlauf von 7 Zonen nach mm Wassersäule: 2,0—5,3—5,8—6,2—7,0—13,0—13,0; derjenige eines Ofen mit inneren Brüchen; 1,4—4,5—5,0—5,2—5,9—10,2—10,5.

Als Instrument für Zugbestimmungen empfiehlt sich das Péclet'sche Manometer (Bd. I S. 159 Fig. 59) oder der trockene Zugmesser von Hudler, Glauchau[1]).

6. ***Unterfeuerung (Brennmaterialverbrauch).*** Gute Oefen brauchen 12 bis 14% vom Koks aus der in die Retorten geladenen Kohle zur Unterhaltung gleichmässiger Beheizung, indem beim Ziehen des Koks je eine Retortenladung, in noch hellrothglühendem Zustand, direkt in den Generatorschacht geworfen wird. Will man diesen Brennmaterialverbrauch genau feststellen — eine bei Abnahme neuer Oefen und für die Statistik der Gasanstalten wiederkehrende Aufgabe — so haben sich die genauen Wägungen fortlaufend auf die Dauer von mindestens zweimal 24 Stunden zu erstrecken. Die Retorten werden bereits vor dem Versuche ausschliesslich mit der Versuchskohle gefüllt, und der Generator wird nur mit dem hieraus gewonnenen Koks beschickt. Ausserdem wird ein Quantum Versuchskohlen abgewogen bereit gehalten, welches während der Versuchszeit zur Beschickung der Retorten dient. Ausser diesen Wägungen werden auch die an den Versuchstagen anfallenden Aschenrückstände und die darin noch enthaltenen Koks eigens gewogen. Aus den über diese Wägungen gemachten Aufschreibungen, sowie aus den Analysen von Generatorgas und Rauchgas ergiebt sich ein Bild, resp. ein Urtheil über den Gang und Betrieb des Ofens. (Vergl. Journ. f. Gasbel. 1888 S. 485.)

7. Für ***Ermittelung des Nutzeffekts*** des Ofens durch Aufstellung einer förmlichen Wärmebilanz ist die von Bunte im Journ. f. Gasbel. 1878, 62 und in Muspratt's Chemie, IV. Aufl., IV. Bd. 299 ff. niedergelegte theoretische Grundlage maassgebend. Zum Gegenstand regelmässiger Untersuchungen können die hierfür erforderlichen Arbeiten nicht gemacht werden; wir lassen es daher mit dem Hinweis auf die Quellen bewenden.

Als wichtigste Daten zur Berechnung dienen, ausser der Heizwerthbestimmung des festen Brennmaterials, die Kohlensäureanalysen der Abgase, sowie die Temperaturen derselben. Dem Kohlensäuregehalt entspricht eine ganz bestimmte Anfangstemperatur T, deren Höhe nur nach der Art des ursprünglichen Brennmaterials innerhalb gewisser Grenzen wechselt. Bezeichnet man die direkt gemessene Temperatur der Abgase mit t, so ist die Wärmeausnutzung $= \frac{T - t}{t}$.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1893, 10.

II. Gaskohle.

1. Chemische Bewerthung.

Eine zur Gasfabrikation geeignete Kohle muss viel und leuchtkräftiges Gas geben und einen gut verwerthbaren Koks zurücklassen. Von den bekannten Kohlentypen bewähren sich daher im Allgemeinen die unter dem Sammelnamen „Mattkohlen" bezeichneten Sorten als Gaskohlen am besten. Es ist eine in fachmännischen Kreisen viel verbreitete Anschauung, man könne aus der chemischen Beschaffenheit der Kohle nichts über den Werth derselben zur Gasfabrikation aussagen, da die Analysen von Kohlen ein und desselben Flötzes untereinander innerhalb grosser Grenzen schwankende Werthe aufweisen; es sei überhaupt nicht möglich, durch wiederholtes Ziehen von Durchschnittsproben einheitliche Muster zu erlangen. Diese Einwände verschwinden sofort, wenn man aus den Kohlenanalysen die (für verschiedene Stellen eines Flötzes allerdings wechselnden) Gehalte für Wasser und Asche ausscheidet und nur den Rest, also die reine Kohlensubstanz, nach procentischem Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (+ N + S) ins Auge fasst. Auf solche Weise auf einheitliche Grundlage gestellte Analysen zeigen nun in der That überraschende Uebereinstimmung für Kohlen derselben Herkunft, so dass sich deren Zusammengehörigkeit und ihr Charakter als Gaskohle an der Gleichartigkeit der chemischen Zusammensetzung unschwer erkennen lässt. Nach Bunte[1]), welcher diese Beziehungen zuerst klargelegt hat, enthalten die wichtigsten deutschen Gaskohlen durchschnittlich:

	auf 100 Theile Kohlensubstanz		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (+ N + S)
Westfälische Gaskohle	85,39	5,44	9,17
Schlesische -	84,80	5,30	9,90
Saarbrücker -	84,45	5,43	10,12
Böhmische -	82,65	5,88	11,47
Sächsische -	82,38	5,74	11,88

Noch weiter geht Sainte-Claire Deville, indem er, auf Grund zahlloser Vergasungsversuche an der Versuchsgasanstalt zu La Vilette, sämmtliche zur Gasbereitung verwendbaren Kohlen in 5 Gruppen klassificirt, nach Maassgabe ihres Sauerstoffgehaltes, dessen allmähliches Ver-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1888, S. 895.

schwinden im innigsten Zusammenhang mit dem Alter der Kohle stehen soll:

I.	Typus	von	5,0	bis	6,5 %	Sauerstoff
II.	-	-	6,5	-	7,5 %	-
III.	-	-	7,5	-	9,0 %	-
IV.	-	-	9,0	-	11,0 %	-
V.	-	-	11,0	-	13,0 %	-

Die sehr mannigfaltigen Beziehungen der so gruppirten Kohlen zur Analyse, Ausgiebigkeit bei der Destillation und Eigenschaft des erzielten Gases sind in folgender Zusammenstellung, welche die Durchschnittswerthe der Versuche umfasst, zum Ausdruck gebracht[1]):

		I. Typus	II. Typus	III. Typus	IV. Typus	V. Typus
100 Th. Kohlensubstanz enthalten:	Sauerstoff	5,56	6,66	7,71	10,10	11,70
	Wasserstoff	5,06	5,37	5,40	5,53	5,64
	Kohlenstoff	88,38	86,97	85,89	83,37	81,66
	Stickstoff (rund)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Wassergehalt der lufttrockenen Rohkohle		2,17	2,70	3,31	4,35	6,17
Gesammtmenge der Destillationsprodukte		26,82	31,59	33,80	37,34	39,27
Koksausbeute		73,18	68,41	66,20	62,66	60,73
Gas in kg aus 100 kg Kohlensubstanz		13,70	15,08	15,81	16,95	17,00
Theer		3,90	4,65	5,08	5,48	5,59
Ammoniakwasser		4,58	5,22	6,80	8,62	9,86
Zusammensetzung des Gases in Volumprocenten:						
Kohlensäure		1,47	1,58	1,72	2,70	3,13
Kohlenoxyd		6,68	7,19	8,21	9,85	11,93
Wasserstoff		54,21	52,79	50,10	45,45	45,26
Methan und Stickstoff		34,37	34,43	35,03	36,42	37,14
Schwere Kohlenwasserstoffe		3,27	4,01	4,94	5,58	5,54
Specifisches Gewicht des Gases		0,352	0,376	0,399	0,441	0,482
Gasverbrauch bei gleicher Leuchtkraft		132,1	111,7	103,8	102,1	101,8

Hiernach sind die Kohlen vom Typus III die besten Gaskohlen. Sie liefern reichliches und gutes Gas, sowie Koks von guter Qualität. Kohlen vom Typus I und II geben viel Koks, dagegen schlechtes Gas; Typus IV und V geben ein Gas von oft sehr grosser Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechten Koks. — Uebrigens dürfen die Rendementszahlen nicht verallgemeinert werden; sie können nur zum Vergleich dienen unter der Voraussetzung, dass die Betriebsweise immer die nämliche war.

[1]) Pfeiffer, Das Gas, S. 78.

Andere Versuche zur Klassifikation der Kohlen, z. B. derjenige von Fleck, welcher den Gehalt an sog. „disponiblem Wasserstoff“ für die Verwerthbarkeit zur Gasfabrikation den Ausschlag geben lässt, haben sich als unhaltbar erwiesen. Sehr werthvolle Anhaltspunkte bietet nur noch die Verkokungsprobe (s. weiter unten).

Die Elementaranalyse der Gaskohle, welche also nach Vorstehendem sehr werthvolle Aufschlüsse über das Vergasungsmaterial zu liefern in der Lage ist, erfolgt nach den im Kapitel „Brennstoffuntersuchung“ (Bd. I, S. 228) gegebenen Regeln. Empfehlenswerth ist jedoch die Anwendung eines möglichst langen Verbrennungsofens (mit 36 bis 40 Flammen) im Hinblick auf die bei der Erhitzung reichlich entwickelte Menge an Methan, das sich leicht der Verbrennung entzieht.

Ueber Bestimmung des Stickstoffs, der Asche, des Schwefels und des Wassers giebt das erwähnte Kapitel gleichfalls Aufschluss.

Schwefelbestimmungen in Gaskohlen haben den besonderen Zweck, einen Anhalt zu bieten für die im Rohgas zu erwartenden Mengen von Schwefelwasserstoff, nach dessen Höhe das Reinigungssystem mehr oder weniger belastet wird.

Verkokungsproben nach Muck (Bd. I, S. 224) lassen bei einiger Uebung die zur Gasfabrikation geeigneten Kohlen rasch von anderen Kohlensorten unterscheiden durch Aussehen, Dichte, Glanz, Höhe und Festigkeit des erhaltenen Kokskuchens, sowie durch die erzielte Ausbeute, die 60 bis 68% ausmacht vom angewendeten Kohlenpulver[1]). Die bei dem Versuch erzielte Ausbeute wird stets höher ausfallen als bei der Retortendestillation, wegen des bei letzterer bedingten Abbrandes; doch kann der kleine Versuch zum Vergleich der Koksausbeute aus verschiedenen Kohlen recht gut herangezogen werden.

2. Direkte Bewerthung der Kohle durch Destillation.

Die Ergiebigkeit einer Kohle an Leuchtgas und Nebenprodukten kann nur durch praktische Destillation im normalen Betriebe ergründet werden; der Laboratoriumsversuch hat sich hierzu nicht geeignet erwiesen. Die Verhältnisse im Kleinen sind zu verschieden von denjenigen im Grossen. Man kann namentlich in Beziehung auf die Höhe der Temperatur und ihre fortgesetzte Einwirkung auf die Kohle sowie ihre abdestillirten Stoffe den Versuch nicht unter hinreichend gleichen Bedingungen führen.

---

[1]) Es empfiehlt sich, die kleinen Kokskuchen auf Karten aufzukleben, Herkunft der Kohle und das Ergebniss der Wägung auf der Unterlage zu notiren.

Als Versuchsanstalt kann nun entweder eine im kleinsten Umfang (mit 1 Retortenofen) erbaute selbstständige Anstalt dienen; oder es wird (nach Schilling) eine einzelne Retorte des in normalem Betrieb befindlichen Ofenkomplexes zum Zweck der Versuche vor der Hydraulik abgezweigt und in Anschluss gebracht mit einem kleinen Reinigungssystem[1]). Bezüglich der Versuchsanordnung der völlig dem grossen Betrieb angepassten Apparate muss auf die Quellen verwiesen werden[2]). Zu bestimmen ist das für eine Charge eingetragene Kohlengewicht, die Ausbeute an Gas in Kubikmetern, dessen Leuchtkraft und specifisches Gewicht, die Menge des erhaltenen Theers, Gaswassers und Koks. Aus dem Produkt von Gasausbeute pro 100 kg Kohle und Leuchtkraft dieses Gases ergiebt sich eine Werthzahl W, die für ein und dieselbe Kohlensorte auch bei nicht völliger Gleichheit der Ofentemperaturen eine nahezu konstante Grösse ist, indem mit steigender Temperatur die Menge des erzielten Gases fast in demselben Verhältniss zunimmt, wie sich die Leuchtkraft vermindert. Diese Werthzahl beträgt z. B. für eine Westfälische Kohle mit 30,2 cbm Gasausbeute und 12,1 Hfl. Helligkeit des Gases: 365 W.

Versuchsergebnisse. Zum Schlusse dieses Abschnittes führen wir noch das Ergebniss einer Reihe von Vergasungsversuchen mit den wichtigsten Gaskohlen bezw. sog. Zusatzkohlen an nach den von Schilling (l. c.) seit Anfang der 60er Jahre gemachten Aufzeichnungen:

Bezeichnung der Kohlen	Zahl der untersuchten Sorten	100 kg Kohle liefern Gas in cbm		Spec. Gewicht des Gases		Leuchtkraft von 150 l in Hfl.		Koksausbeute in %	
		Grenzwerthe	Mittel	Grenzwerthe	Mittel	Grenzwerthe	Mittel	Grenzwerthe	Mittel
Westfälische Gaskohlen	9	30,4—34,7	32,9	0,40—0,47	0,43	6,6—11,9	9,3	66—72	69
Saarbrücker -	11	29,3—34,8	31,6	0,40—0,42	0,41	11,1—13,6	12,8	61—69	67
Zwickauer -	8	28,4—30,5	27,3	0,43—0,48	0,46	10,1—16,0	13,0	52—57	56
Niederschles. -	4	32,1—32,8	32,7	0,43—0,44	0,43	6,4— 8,6	7,2	65—71	68
Pilsener -	20	25,8—30,0	28,4	0,40—0,46	0,43	6,1—15,0	13,1	57—70	63
Pilsener Plattenkohlen	4	30,9—35,1	33,4	0,52—0,54	0,53	28,7—30,6	29,3	51—54	53
Falkenauer Braunkohlen	2	32,5—32,6	32,6	0,55—0,56	0,55	29,1—29,9	29,5	35—36	35

Die im grossen Gasanstaltsbetrieb sich ergebenden Ausbeuten weichen von denjenigen der Versuchsgasanstalten ab nach zwei entgegengesetzten Richtungen, indem nämlich bei letzteren mehr Gas von geringerer Leuchtkraft und, wegen des geringeren Abbrandes, mehr Koks erhalten wird[3]).

[1]) Schilling, Handb. f. Gasbel.
[2]) l. c. und Journ. f. Gasbel. 1898, S. 777.
[3]) Pfeiffer, Das Gas, S. 70.

III. Gasuntersuchungen.

A. Allgemeines über volumetrische Gasanalyse.

Wir verdanken die wissenschaftliche Grundlage der volumetrischen Gasanalyse den klassischen Arbeiten von Rob. Bunsen[1]), dessen Methoden von Anderen ergänzt und namentlich durch Schaffung geeigneter Apparate für die Bedürfnisse der Technik brauchbar gemacht worden sind. In dieser Hinsicht haben sich namentlich Bunte[2]), Hempel[3]), Orsat und Winkler[4]) hervorgethan; von den Jüngeren sind Drehschmidt und Jaeger namhaft zu machen; doch lässt sich die Reihe derjenigen, welche kleine Beiträge zur Ausgestaltung der Gasanalyse geleistet haben, noch sehr weit fortsetzen, und es sind kaum auf einem andern analytischen Gebiete mehr Vorschläge zur Vervollkommnung des Vorhandenen gemacht worden. Eine auswahlweise Darstellung der für den Gasanstaltchemiker besonders geeigneten und bewährten Arbeitsmethoden aus dem Gebotenen scheint hier um so eher am Platze, als die bekanntesten Apparate nebst ihrer Hantirung bereits in dem Abschnitt „Technische Gasanalyse“ (Bd. I, S. 183) gegeben worden sind, so dass unter Ergänzung des dort Fehlenden nöthigenfalls nur auf jene zurückgegriffen zu werden braucht.

Für die Gasfabrikation kommen in Betracht die quantitative Untersuchung von

1. Leuchtgas (Strassengas): mit etwa 48% Wasserstoff, 35% Methan, 9% Kohlenoxyd, 4% schweren Kohlenwasserstoffen, 2% Kohlensäure, 2% Stickstoff, Spuren Sauerstoff, event. Benzol, Spuren Ammoniak, Cyan.
2. Wassergas: mit etwa 50% Wasserstoff, 40% Kohlenoxyd, 4% Kohlensäure, 6% Stickstoff, event. Methan;
3. Generatorgas: mit beispielsweise 27% Kohlenoxyd, 10% Wasserstoff, 7% Kohlensäure, 55% Stickstoff, event. Methan (½%);
4. Rauchgas: Kohlensäure (bis 21%), Sauerstoff, event. Kohlenoxyd.

Es ist daran zu erinnern, dass die volumetrische Analyse von Gasgemischen in erster Linie beruht auf der successiven Hinwegnahme der Einzelbestandtheile durch geeignete Absorptionsmittel und Zurückmessen des hinterbleibenden Restes; auf solche Weise werden Kohlensäure,

---

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden.
[2]) Vergl. Journ. für Gasbeleuchtung.
[3]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden.
[4]) Cl. Winkler, Technische Gasanalyse.

schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, meist auch Kohlenoxyd, manchmal auch Wasserstoff bestimmt. Wo das Absorptionsmittel fehlt, wie für Methan, meist auch zur Bestimmung von Wasserstoff, manchmal auch von Kohlenoxyd, werden erst diese Bestandtheile zur Verbrennung gebracht, und schliesst man auf ihr ursprüngliches Volumen aus der eingetretenen Kontraktion bezw. der Verbrennungskohlensäure.

Das Messen der Gasvolumina erfolgt in geeigneten Messbüretten. Die Reaktionen (Absorption) werden entweder gleichfalls in der Bürette vorgenommen, wie bei der Bunte'schen Apparatur; oder es dienen dazu besondere Pipetten, in welche das Gas aus dem Messraum hinübergeführt wird, um nach der Behandlung mit dem Reagens wieder in die Bürette zurückgebracht zu werden.

B. Bestimmung der Gase durch Absorption.

Absorptionspipetten von der gebräuchlichsten Form (nach Hempel) für flüssige und feste Reagentien sind bereits Bd. I, S. 203 beschrieben und in den Fig. 78 und 79 zur Abbildung gebracht worden Ihre Anwendung bedingt, wenn das Absorptionsmittel selbst die Sperrflüssigkeit bildet, durch den schädlichen Raum der Kapillare *c* einen kleinen Analysenfehler, der sich aber sehr vergrössern kann, wenn nur kleine Gasmengen in Arbeit genommen werden und sich die Operationen häufen. Verfasser vermeidet denselben mittels der Fig. 86 abgebildeten Pipette, die in Anlehnung an die Konstruktion der Bunte-Bürette (s. diese) an Stelle der langen Zuleitungskapillare nur einen kurzen kapillaren Hals *c* mit im Winkel durchbohrtem Schwanzhahn *h* und Aufsatztrichterchen *t* trägt. Von letzterem aus wird, nachdem die Verbindung mit der Bürette hergestellt ist, vor der Ueberführung des Gases aus der Bürette nach der Pipette die verbindende Hahnbohrung nebst Schlauchstück mit Wasser gefüllt; dieses wird aber beim Ueberleiten des Gases wieder in den Aufsatztrichter zurückgetrieben, dann erst giebt man durch eine halbe Hahndrehung den Weg zum Pipettenraum frei. Bei der Zurückleitung wird in umgekehrter Weise verfahren. Die specielle Anwendung des Apparates soll geeigneten Ortes noch ausführlich erklärt werden.

Es kommen zwei derartige Pipetten in Frage, eine solche mit Laugenfüllung für die Kohlensäureabsorption und eine andere mit rauchender Schwefelsäure. Beide unterscheiden sich nach ihrer Gestalt nur durch den etwas grösseren Fassungsraum der Absorptionskugel bei der Schwefelsäurepipette, während bei der Laugenpipette beide Kugeln (Absorptionsraum *A* und Reservoir *R*) gleich gross sind (150 ccm).

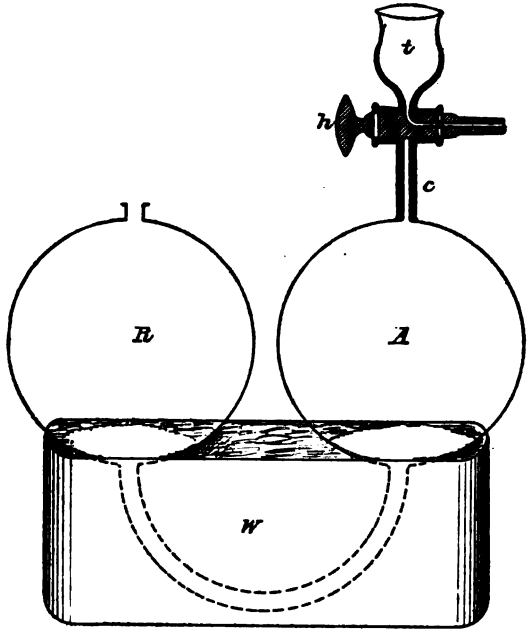
Die Montirung des Pipettenkörpers auf Rahmen aus Holz oder Metall hat den Nachtheil, dass leicht Spannungen entstehen, welche die

Zertrümmerung des Apparates, namentlich beim Schütteln, veranlassen können. Eine zwanglose und doch sehr zuverlässige Befestigung bietet die Einbettung des Glaskörpers[1]) in einer Blechwanne mittels dünnflüssigen Gipsbreies.

Hinsichtlich der Absorptionsmittel ist das Folgende zu bemerken.

a) ***Kohlensäure.*** Absorption durch Aetzlauge (Natronlauge 1 : 3). Die Reaktion ist schon nach 1 Minute dauernder Berührung des Gases mit der Flüssigkeit beendigt; Schütteln nicht erforderlich.

Fig. 86.



b) ***Schwere Kohlenwasserstoffe*** (Aethylen und Benzol, nebst Homologen). Absorption durch rauchende Schwefelsäure (Nordhäuser Vitriolöl). Die Reaktion geht langsam vor sich; 5 Minuten dauerndes Schütteln empfehlenswerth. Der Absorptionsgasrest enthält Dämpfe von schwefliger Säure und von Pyroschwefelsäure, die durch Nachbehandlung mittels Aetzlauge entfernt werden müssen, da sonst bis 0,5% ausmachende Fehler entstehen. Das Mittel wirkt nur bei höchster Concentration sicher; an der Luft soll die Säure Dämpfe ausstossen, in der

[1]) Verfertiger derselben sind Kaehler & Martini, Berlin.

Kälte soll sie Pyroschwefelsäure krystallinisch ausscheiden. — Ein zweites Absorptionsmittel ist

Bromwasser, Wasser mit Brom bis zur Sättigung geschüttelt und abgehoben; speciell zum Gebrauch bei der Bunte'schen Apparatur geeignet. 5 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich; Nachbehandlung mit Lauge zur Hinwegnahme der Bromdämpfe. Nach Winkler[1]) ist die Absorption keine vollständige.

Alkohol, koncentrirt, zur gesonderten Absorption der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe (Benzol und Homologe) von Hempel-Dennis[2]) empfohlen. Es kann nur mit etwa 1 ccm Alkohol gearbeitet. werden wegen der verhältnissmässig grossen Löslichkeit der anderen Gasbestandtheile in demselben. 2 bis 3 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich. Die Tension des Alkoholdampfes erheischt Nachwaschen mit 1 ccm Wasser. Mittels der Bunte'schen Apparatur gestaltet sich die Anwendung so kleiner Mengen Absorptionsflüssigkeit einfach. Bei Anwendung von Pipetten ist Quecksilber als Sperrflüssigkeit erforderlich. Auf grosse Genauigkeit können die Ergebnisse keinen Anspruch erheben.

Berthelot[3]) empfahl, das Aethylen mittels Brom und sodann das Benzol mittels rauchender Salpetersäure zu bestimmen. Einerseits ist jedoch die Absorption des Aethylens unvollkommen (Cl. Winkler[4]). andererseits wird auch das Benzol durch Brom angegriffen (Drehschmidt[5]), und endlich wird durch rauchende Salpetersäure auch Kohlenoxydgas oxydirt (Treadwell und Stokes[6]).

c) ***Kohlenoxyd.*** Absorption durch Kupferchlorür in ammoniakalischer oder salzsaurer Auflösung.

Zur Herstellung der sauren Lösung bringt man etwa 10 g käufliches Kupferchlorür, das stets Chlorid enthält, in einer Flasche mit $^1/_4$ l koncentrirter Salzsäure zusammen, stellt ein Stück Kupferdrahtnetz in die Flüssigkeit und überlässt diese unter Luftabschluss sich selbst so lange, bis sie farblos geworden ist. Die klar abgegossene Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit der Luft alsbald wieder färbt, dient besonders zum Gebrauch bei der Bunte'schen Methode; sie wird am besten in kleine Flaschen vertheilt.

Die ammoniakalische Lösung gewinnt man aus der vorbeschriebenen

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie XXVIII, S. 269.
[2]) Journ. für Gasbel. 1891, S. 414.
[3]) Compt. rend. 83, 1255.
[4]) Zeitschr. für analyt. Chemie 28, 282.
[5]) Post, Chem.-techn. Analyse, II. Aufl., 1, 108, 109.
[6]) Ber. chem. Ges. 21, 31.

durch Eingiessen der klaren salzsauren Flüssigkeit in ein etwa $1^1/_2$ l Wasser enthaltendes Standglas, wodurch zunächst reines, weisses Chlorür abgeschieden wird, das man absitzen lässt. Nach etwa 24 Stunden giesst man das überstehende Wasser ab und fügt $^1/_4$ l mässig starke Ammoniakflüssigkeit (0,91 spec. Gew.) hinzu, in welcher sich das Kupferchlorür auflöst.

Bei der Aufbewahrung der Lösungen in Pipetten ist Luftzutritt fernzuhalten, was am einfachsten durch Wahl sog. Doppelpipetten sich ermöglichen lässt. (Bd. I, S. 203, Fig. 79.)

Die Absorption des Kohlenoxyds geht ziemlich träge vor sich; es ist mindestens 5 Minuten anhaltendes Schütteln erforderlich; die Dämpfe sind durch Nachwaschen zu beseitigen. Drehschmidt[1]) hat zuerst die Wahrnehmung gemacht, welche von Anderen bestätigt wurde, dass beim Schütteln einer bereits Kohlenoxyd enthaltenden Kupferchlorürlösung mit anderen Gasen Kohlenoxyd wieder abgegeben wird; dementsprechend ist bei Anwendung solcher alter Lösungen die Absorption eine mangelhafte, ja man erhält unter Umständen nach der Behandlung mit Kupferchlorür eine Volumzunahme. Ammoniakalische Lösung ist in dieser Hinsicht der salzsauren vorzuziehen. Man gebrauche bei Anwendung von Pipetten stets 2 Apparate, den einen mit schon öfter benutzter Lösung zur Absorption der Hauptmengen, den andern nur zur Absorption der letzten Reste von Kohlenoxyd. Das Bedenken fällt natürlich ganz fort, wo man stets frische Lösung anwendet, wie bei Behandlung des Gases in der Bürette selbst. Doch sind die Resultate der Kohlenoxydgas-Absorption niemals genau; Verfasser umgeht dieselbe thunlichst.

d) ***Sauerstoff.*** Absorption durch alkalisches Pyrogallol (20 g Pyrogallussäure gelöst in $^1/_2$ l Kalilauge 1 : 2, unter Luftabschluss aufzubewahren). Die Reaktion ist durch 5 Minuten langes Schütteln zu unterstützen. Die von einigen Analytikern behauptete Kohlenoxydgasbildung aus der Lösung wurde von Hempel[2]) widerlegt. In Anwendung kommt die Flüssigkeit sowohl in der Pipette, als auch in der Messbürette der Bunte'schen Apparatur, wo sie das einzige Sauerstoffabsorptionsmittel bildet.

Phosphor ist das wirksamste und eleganteste Absorptionsmittel für Sauerstoff. Es wird in Gestalt dünner Stängelchen in der Bd. I, S. 203, Fig. 79 abgebildeten Pipette untergebracht, deren cylindrischer Körper durch den unten angesetzten, mittels Stopfens verschliessbaren Hals mit den Stängelchen vollgefüllt wird. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Die Reaktion vollzieht sich ohne jegliche Bewegung der

[1]) Ber. chem. Ges. **20**, 2752; **21**, 2158.

[2]) Ber. chem. Ges. **18**, 278.

Pipette bei mittlerer Temperatur innerhalb 5 Minuten sicher. Sie wird sichtbar durch das Auftreten dichter Phosphorsäurenebel, die im Dunkeln leuchten. Bei Temperaturen etwa unter 14° C. bedarf es geringer Erwärmung zur Einleitung der Reaktion; es genügt hierzu meist, den Pipettenkörper von beiden Seiten her mit hohlen Händen kurze Zeit zu umfassen. Der Phosphorsäurenebel verschwindet allmählich; doch übt die Anwesenheit eines längere Zeit sich haltenden Nebelschleiers keinen Einfluss auf das Resultat der Ablesung; desgleichen ist auch die Tension des Phosphordampfes[1]) ohne Belang. Verhindert wird die Reaktion, ausser durch niedrige Temperatur, durch die Anwesenheit selbst von nur Spuren gewisser Gase und Dämpfe, so namentlich durch schwere Kohlenwasserstoffe, Phosphorwasserstoff, Weingeist, Ammoniak. Die Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen hat daher zunächst die Beseitigung der schweren Kohlenwasserstoffe zur Voraussetzung. Bei sehr sauerstoffhaltigen Gasgemischen nimmt die Reaktion merkwürdiger Weise einen sehr trägen Anfang, um dann aber um so energischer und bedenklicher zu verlaufen. Die Phosphorpipette ist im Dunkeln aufzubewahren, um die Bildung der nicht wirksamen amorphen Modifikation des Phosphors hintanzuhalten.

e) ***Wasserstoff.*** Absorption durch Palladiumschwarz (erhalten durch Reduktion von Palladiumchlorür mit Alkohol in alkalischer Lösung) nach Hempel[2]); vergl. Bd. I, S. 205. Das in einer Röhre auf 100° erhitzte Metallpulver okkludirt den Wasserstoff; doch wird die Reaktion verhindert durch Gegenwart von Kohlenoxyd, Benzol, Alkohol. Da die im Röhrchen eingeschlossene Luft mitverbrennt, so muss ihr Volumen ein für allemal festgestellt werden. Die Methode kommt zur Wasserstoffbestimmung kaum noch in Anwendung; es sei hier blos auf dieselbe verwiesen. —

Die Reihenfolge der Anwendung von Absorptionsmitteln hat sich erstlich darnach zu richten, dass keines der Mittel dem andern vorgreift oder zu früh kommt. Aus Gasgemischen entfernt man daher z. B. erst die Kohlensäure mit Lauge, dann die schweren Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser, dann den Sauerstoff mittels alkalischen Pyrogallols, dann das Kohlenoxyd mittels Kupferchlorürlösung; oder dieses erst und dann den Sauerstoff mittels Phosphor, schliesslich etwa noch den Wasserstoff durch Palladiumokklusion.

---

[1]) Ueber dessen Nachweis vergl.: Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1899, S. 211.

[2]) Gasanalytische Methoden, II. Aufl. S. 136.

C. Bestimmung der Gase durch Verbrennung.

Von den brennbaren Gasen ist Methan der Absorption völlig unzugänglich; es muss stets durch Verbrennung bestimmt werden. In den meisten Fällen geschieht auch die Bestimmung des Wasserstoffs, häufig auch diejenige des Kohlenoxyds durch Verbrennung. Die gewöhnliche Art der Verbrennung erfolgt, nach Zumischung von elementarem Sauerstoff bezw. Luft, entweder durch Explosion oder durch langsame Verbrennung über erwärmten Platinmetallen, wobei der gasförmige Sauerstoff in Verbindung mit freiem oder an Kohle gebundenem Wasserstoff als tropfbarflüssiges Wasser verschwindet, mit kohlenstoffhaltigen Gasen aber zu Kohlensäure verdichtet wird.

1. Volumänderungen, Verbrennungskohlensäure.

Das gesuchte Volumen der brennbaren Gase steht in gewisser Beziehung zu der eingetretenen Kontraktion (c), zur gebildeten Verbrennungskohlensäure (CO_2), die durch Absorption leicht bestimmbar ist, bezw. zu der Summe der Wasserstoffkontraktion plus Kohlensäure (Gesammtkontraktion C). Die volumetrischen Beziehungen sollen durch folgende Uebersicht veranschaulicht werden; bei der bildlichen Darstellung der Volumveränderungen zeigen die punktirt eingefassten Flächen die durch Kontraktion verschwundenen Volumina an, die schraffirten Flächen die gebildete Verbrennungskohlensäure.

Verbrennungsformel	bildlich	Der Kontraktion c	entspricht	daher	ferner entspricht	Nach der Gesammtkontraktion C entspricht
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol.	O_2 H_2 = H_2	3 Vol.	2 Vol. H	$^2/_3$ c = H	—	$^2/_3$ C = H
$2CO + O_2 = 2CO_2$ 2 Vol. 1 Vol. 2 Vol. 3 Vol.	O_2 CO = CO	1 Vol.	2 Vol. CO	2 c = CO	$CO_2 = CO$	$^2/_3$ C = CO
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ 1 Vol. 2 Vol. 1 Vol. 0 Vol. 3 Vol. 1 Vol.	O_2 O_2 = CH_4	2 Vol.	1 Vol. CO_2	$^1/_2$ c = CH_4	$CO_2 = CH_4$	$^1/_3$ C = CH_4

Es ist also

$H = {}^2/_3\,c$ (bezw. ${}^2/_3\,C$)
$CO = CO_2$ — bezw. $2\,c$ — bezw. ${}^2/_3\,C$
$CH_4 = CO_2$ — bezw. ${}^1/_2\,c$ — bezw. ${}^1/_3\,C$.

Beispiele:

Wasserstoff neben Kohlensäure und Stickstoff mit der hinreichenden Luftmenge verbrannt:

Wasserstoffhaltiges Gasgemenge = 10,3 ccm
Zugefügte Luft = 51,1 -
zusammen 61,4 ccm
Gasrest nach der Verbrennung = 54,9 ccm; Kontraktion c = 6,5 ccm; Wasserstoff = 4,33 ccm.

Kohlenoxyd vermischt mit Stickstoff:

Kohlenoxydhaltiges Gemenge = 25,8 ccm
Zugefügte Luft = 70,0 -
zusammen 95,8 ccm
Gasrest nach der Verbrennung = 84,0 ccm; Kontraktion c = 11,8 ccm; CO = 23,6 ccm
- - - CO_2-Absorption = 60,4 - ; Kohlensäure = 23,6 - ; CO = 23,6 -
Gesammtkontrakt. C = 35,4 ccm; CO = 23,6 ccm.

Methan, durch Luft verunreinigt:

Methanhaltiges Gemenge = 8,7 ccm
Zugefügte Luft = 103,8 -
zusammen 112,5 ccm
Gasrest nach der Verbrennung = 98,7 ccm; Kontraktion c = 13,8 ccm; CH_4 = 6,9 ccm
- - - CO_2-Absorption = 91,8 - ; Kohlensäure = 6,9 - ; CH_4 = 6,9 -
Gesammtkontrakt. C = 20,7 ccm; CH_4 = 6,9 ccm.

Hat man blos mit der Gegenwart eines der brennbaren Gase in Gemischen zu rechnen, wie bei obigen Beispielen, so bleibt für Kohlenoxyd und Methan die Wahl, das Volumen aus der Kontraktion c, der Verbrennungskohlensäure oder aus der Gesammtkontraktion C abzuleiten. Wie leicht einzusehen, giebt die Beobachtung der letzteren die genaueren Resultate, schon wegen der grösseren Raummengen, mit welchen gerechnet werden kann.

Für Gasgemische mit 2 oder den 3 brennbaren Gasen komplicirt sich die Berechnung entsprechend. Liegt Wasserstoff neben Kohlenoxyd vor, so ist zunächst zu erwägen, dass diese kohlenstoffhaltigen Gase bei der Verbrennung zu Kohlensäure ihr Volumen nicht ändern, indem auch hier direkt entspricht

$$CO_2 = CO \quad \text{bezw.} \quad CO_2 = CH_4.$$

Ausserdem bedingt aber die Verbrennung derselben durch den Sauerstoffverbrauch eine gewisse Kontraktion, welche von der Kontraktion c abzuziehen ist, um die auf Wasserstoff allein entfallende Kontraktion zu erhalten.

Wasserstoff neben Kohlenoxyd. Dem gefundenen Kohlenoxydgasvolumen ($= CO_2$) entspricht eine Kontraktion von $^1/_2$ Vol. CO_2. Diese ist also von der gefundenen Kontraktion c in Abzug zu bringen, um die Wasserstoffkontraktion zu erhalten. Es ist also

$$CO = CO_2$$
$$\text{und} \quad H = (c - {}^1/_2\, CO_2)\, {}^2/_3.$$

Als Beispiel sei ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff angenommen.

Gasgemisch = 21,1 ccm
Zugefügte Luft = 97,5 -
zusammen 118,6 ccm;
Nach der Verbrennung = 102,1 ccm; Kontraktion c = 16,5 ccm; H = 9,53 ccm.
- - CO_2-Absorption = 97,7 - Kohlensäure = 4,4 - CO = 4,4 -

Fasst man jedoch, nach Absorption der Verbrennungskohlensäure, die Gesammtkontraktion C ($= c + CO_2$) ins Auge, so bleibt natürlich

$$CO = CO_2.$$

Dagegen wird

$$H = {}^2/_3\, C - CO_2\,^1).$$

Angewendet auf unser Beispiel beträgt die

Kontraktion = 16,5 ccm
Kohlensäure = 4,4 - CO = 4,4 ccm
Gesammtkontraktion C = 20,9 ccm H = 9,53 -

Wasserstoff neben Methan. Durch Verbrennung des Methans wird ein gleiches Volumen Kohlensäure gebildet und gleichzeitig eine Kontraktion entsprechend 2 Vol. CO_2 hervorgebracht, welche also von der beobachteten Kontraktion c in Abzug zu bringen ist, damit die Wasserstoffkontraktion übrig bleibt.

Dann ist also

$$CO_2 = CH_4$$
$$H = (c - 2\, CO_2)\, {}^2/_3.$$

Beispiel: Wasserstoff neben Methan und wenig Luft mit Luftüberschuss verbrannt.

Gasgemisch = 12,9 ccm
Zugeführte Luft = 89,3 -
zusammen 102,2 ccm
Nach der Verbrennung = 81,5 ccm; Kontraktion c = 20,7 ccm; H = 5,4 ccm
- - CO_2-Absorption = 75,2 - Kohlensäure = 6,3 - CH_4 = 6,3 -

[1]) Nach der ersten Gleichung ist
$H = (c - {}^1/_2\, CO_2)\, {}^2/_3$;
nun ist $C = c + CO_2$,
also $c = C - CO_2$,
daher $H = (C - CO_2 - {}^1/_2\, CO_2)\, {}^2/_3 = (C - {}^3/_2\, CO_2)\, {}^2/_3 = {}^2/_3\, C - CO_2$.

Wenn man hingegen von der Gesammtkontraktion C ausgeht, so bleibt zunächst auch hier

$$CH_4 = CO_2,$$

es wird aber

$$H = {}^2/_3\,C - 2\,CO_2{}^1).$$

Angewendet auf das Beispiel:

Kontraktion c	= 20,7 ccm	
Kohlensäure	= 6,3 -	CH_4 = 6,3 ccm
Gesammtkontraktion	= 27,0 ccm	H = 5,4 -

Liegt nur Wasserstoff neben Kohlenoxyd oder Methan vor, und kennt man das Gesammtvolumen V dieser brennbaren Gase, so gestaltet sich die Berechnung nach Vorstehendem sehr einfach, indem der gefundenen Verbrennungskohlensäure ein gleiches Volumen Kohlenoxyd bezw. Methan entspricht, während der Wasserstoff die Differenz ausmacht:

$$CO \text{ oder } CH_4 = CO_2$$
$$H = V - CO_2.$$

Das Volumen V der brennbaren Gase muss unter Umständen besonders ermittelt werden (siehe die Bestimmung der drei brennbaren Gase nebeneinander).

Kohlenoxyd neben Methan. Der Fall dürfte praktisch kaum vorkommen und nur für synthetische Gasgemenge einige Bedeutung haben. Es berechnet sich aus den Verbrennungsdaten

$$CO = (2\,CO_2 - c)\,{}^2/_3 \text{ bezw. } 2\,(CO_2 - {}^1/_3\,C)$$
$$CH_4 = (2\,c - CO_2)\,{}^1/_3 \text{ bezw. } {}^2/_3\,C - CO_2.$$

Zum Beispiel:

Angewandtes Gasgemisch = 17,0 ccm
Zugefügte Luft = 103,7 -
zusammen 120,7 ccm

Nach der Verbrennung = 100,6 ccm; Kontraktion c = 20,1 ccm; CO = 5,4 ccm
- - CO_2-Absorption = 86,5 ccm; Kohlensäure = 14,1 - CH_4 = 8,7 -

Mit Hülfe der Gesammtkontraktion C = 34,2 ccm
berechnet sich CO = 5,4 CH_4 = 8,7.

Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan in Gemischen setzen zur Bestimmung der Einzelbestandtheile die Kenntniss ihres Gesammtvolums V („brennbarer Bestandtheil") voraus, was bei den technischen Gasgemischen in erster Linie zur Ermittelung des Stickstoffgehaltes als begleitendem Bestandtheil führt. Die Bestimmung geht aus von dem bekannten Stick-

---

[1]) Wieder durch Einsetzung des Werthes $C - CO_2$ für c in der ersten Gleichung.

stoffgehalt N_1 der für die Verbrennung hinzugefügten Luft, nämlich Luftvolumen $\times$ 0,7905. Nach der Verbrennung, Absorption der Kohlensäure und des überschüssigen Luftsauerstoffs hinterbleibt ein Stickstoffvolumen N_2, das mindestens ebenso gross ist wie N_1. Eine Differenz $N_2 - N_1$ zeigt den im angewandten Gasgemenge R vorhandenen Stickstoff N an, woraus sich ergiebt das Volumen der brennbaren Gase

$$V = R - N.$$

Es ist dann, wie bereits gezeigt,

$$H = V - CO_2,$$

ferner ist $CO = {}^1/_3\, CO_2 + V - {}^2/_3\, c$

und $CH_4 = (CO_2 + c)\, {}^2/_3 - V.$

Geht man wieder von der Gesammtkontraktion C aus, so kommt man durch Einsetzen des äquivalenten Werthes $(C - CO_2)$ für c in obiger Formel zu der vereinfachten Fassung:

$$H = V - CO_2$$
$$CO = CO_2 + V - {}^2/_3\, C$$
$$CH_4 = {}^2/_3\, C - V.$$

Hierfür ein Rechnungsbeispiel mit Angabe der Reihenfolge der abgeleiteten Rechnungsdaten durch vorgesetzte arabische Ziffern:

Angewandtes Gasgemisch R = 20,8 ccm	4. V = 20,27		
Zugefügte Luft = 109,9 -	1. N_1 = 86,87		H = 11,97
zusammen 130,7 ccm			CO = 1,70
Nach der Verbrennung = 98,7 -		6. C = 40,3	CH_4 = 6,60
- - CO_2-Absorption = 90,4 -	5. CO_2 = 8,3		N = 0,53
- - O-Absorption = 87,4 -	2. N_2 = 87,4		
	3. N = 0,53		

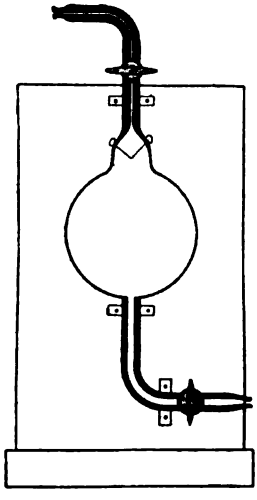
2. Methoden der Verbrennung.

*a) **Explosion.*** Die für die meisten Fälle einfachste, doch nicht immer anwendbare Art der Verbrennung besteht in der Explosion des brennbaren Gasgemisches mit elementarem oder Luftsauerstoff. Den Explosionsraum giebt entweder die Messbürette selbst, welche zu diesem Zweck mit Platinelektroden versehen ist (Bunte'sche Apparatur), oder eine besondere Explosionspipette nach Art der bereits Bd. I, S. 206 beschriebenen. Als Sperrflüssigkeit ist Wasser durchaus ungeeignet, wenn man die Verbrennungskohlensäure bestimmen muss, wie in den meisten Fällen, weil unter dem Explosionsdruck ein Theil der Kohlensäure vom Wasser verschluckt wird. Vom Verfasser[1]) ist eine Abänderung der Explosionspipette angegeben worden, welche umstehend skizzirt ist (Fig. 87)

[1]) Journ. f. Gasbel. 1899, S. 210.

Sie dient speciell zur Leuchtgasanalyse und unterscheidet sich von den alten Apparaten des Handels zunächst durch erheblich geringeren Fassungsraum, der gerade gross genug ist, um eine Bürettenfüllung Luft plus dem damit verbrennbaren Absorptionsgasrest (zusammen 130 ccm) aufzunehmen. Dadurch lässt sich eine Kugel mit dickeren Wandungen erblasen, und es vermindert sich das Gesammtgewicht und der Aufwand an Quecksilber ganz bedeutend. Die Gaszuführung ist kapillar gehalten und mit Glashahn versehen, an Stelle des sonst üblichen Schlauchverschlusses. Dadurch wird der Apparat von den für ihn gefährlichen Rückstössen bei der Explosion bewahrt, und es ergeben sich gewisse Vortheile beim Arbeiten, wie bei der Anwendungsart desselben noch gezeigt werden soll. Das Heben und Senken der Sperrflüssigkeit, möglichst reines Quecksilber, wird bewirkt mittels einer etwa 200 ccm fassenden Niveauflasche mit unterem Tubus, welche durch mässig dicken Gummischlauch von 2 mm Weite mit dem unteren Rohrende der Pipette in Verbindung steht. — Zündung erfolgt am bequemsten mittels eines Ruhmkorff'schen Induktors kleinster Art (800 Windungen); als Stromquelle dient ein kleines Chromsäureelement. (Die Pipette fertigt Kähler & Martini, Berlin.)

Fig. 87.



Es empfiehlt sich, den Sauerstoff- bezw. Luftüberschuss nicht zu gross zu nehmen. Für die überschlägige Berechnung der voraussichtlich nothwendigen Mengen ist nach den S. 549 angegebenen Grundsätzen zu beachten, dass

1 Vol. Wasserstoff erfordert $^1/_2$ Vol. Sauerstoff bezw. rund 2,5 Vol. Luft
1 - Kohlenoxyd - $^1/_2$ - - - - 2,5 - -
1 - Methan - 2 - - - - 10,0 - -

Unterhalb gewisser Grenzen verbrennen jedoch kleine Mengen der Gase neben indifferentem Gas nicht. Unter Umständen lässt sich daher eine Explosion nur vermittelst elementarem Sauerstoff bewirken, oder es muss bei ungünstigen Verhältnissen durch Beimengung von Knallgas ein explosionsfähiges Gemisch erzeugt werden. Praktisch hat jedoch diese Komplicirung kaum noch eine Bedeutung, da man ihr durch einfachere Verfahren, die noch besprochen werden sollen (sub b), aus dem Wege gehen kann.

Andererseits steht nach Bunsen[1]) bei Vorhandensein des günstigsten

[1]) Gasometrische Methoden, II. Aufl., S. 73.

Explosionsgemisches (geringster Sauerstoffüberschuss) zu befürchten, dass sich auch Stickstoff an der Verbrennung betheilige. Seine Beobachtungen nach dieser Richtung beziehen sich allerdings nur auf Knallgasgemische, doch schreibt er ganz allgemein vor, dass man auf 100 Vol. nicht brennbares Gemisch nicht mehr als 26 bis 64 Vol. brennbares Gas (einschliesslich dem nöthigen Sauerstoff) anwenden solle. Verfasser bringt bei Leuchtgasanalysen bis zu 22 ccm des Absorptionsgasrestes ($H + CH_4 + CO + N$) mit 110 ccm Luft zur Explosion, wonach auf 100 Vol. nicht brennbares Gas 52 Vol. brennbares Gas kommen, ohne dass sich abweichende Resultate gezeigt hätten gegenüber der Explosion mit kleineren Gasresten oder gegenüber anderen Methoden.

b) Explosionslose Verbrennung mittels Palladium. Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennen leicht mit Luft an erwärmtem Palladium. Methan nimmt an der Verbrennung nicht Theil, sofern die Temperatur auf mässiger Höhe gehalten wird. Die Methode eignet sich daher vorzüglich zur gesonderten Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenoxyd neben Methan. Insbesondere kommt bei derselben zu statten, dass die Verbrennung auch nur kleiner Raummengen der Gase neben grossen Mengen indifferenter Gase vor sich geht. Das als Kontaktsubstanz wirkende Palladium wird in Form von Draht oder Palladiumasbest in kapillaren Glasröhrchen untergebracht, welch letztere als Verbindungsglied zwischen Messbürette und einer mit Wasser gefüllten Pipette bezw. einer zweiten Bürette eingeschaltet werden. Die Verbrennungsgemische werden über das erwärmte Palladium geleitet; Kontraktion bezw. Verbrennungskohlensäure werden gemessen.

Palladiumdraht, zuerst von Bunte[1]) vorgeschlagen, wird als etwa $1^1/_2$ cm langes, sehr dünnes Drahtfädchen einmal zusammengebogen und in die Verengerung einer in der Mitte ausgezogenen Röhre aus Kaliglas geschoben. Die weiteren Theile des Röhrchens werden zur Sicherung gegen etwaige Explosion mit Faserasbest leicht verstopft. Fig. 88 veranschaulicht die Anordnung in $^2/_3$ nat. Grösse. Die Erwärmung des Palladiums erfolgt mittels einer Weingeist- oder ganz kleinen Gasflamme, die so lange direkt an die Verengerung gehalten wird, bis diese Stelle eben zu glühen anfängt. Beim Ueberleiten des Verbrennungsgasgemisches bedarf es kaum noch der Wärmezufuhr von aussen, doch ist stets darauf zu achten, dass der Draht eben noch glüht.

Fig. 88.

Palladiumasbest, von Cl. Winkler[2]) für die fraktionirte Ver-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1878, S. 263.

[2]) Cl. Winkler, Technische Gasanalyse S. 86.

brennung eingeführt, wird auf folgende Weise bereitet. Man reducirt aus 1 g Palladium gewonnenes Palladiumchlorür mittels einiger ccm kaltgesättigter Lösung von ameisensaurem Natron und so viel Soda, dass die Reaktion stark alkalisch wird. In die schwarz werdende Mischung weicht man etwa 1 g feinsten, langfaserigen Asbest (Amianth) ein, der die ganze Flüssigkeit aufsaugen soll. Man lässt die breiige Masse bei gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich metallisches Palladium in höchst feiner Vertheilung auf der Faser niederschlägt, das auch fest haftet, wenn man auf dem Wasserbad gründlich austrocknet. Der so gebildete Palladiumasbest wird auf dem Trichter mittels kochenden Wassers ausgewaschen und wieder gut getrocknet. Als Verbrennungskapillare dienen 5 bis 10 cm lange Röhrchen aus gewöhnlichem Glas mit etwa 1 mm innerer und 5 mm gesammter Weite. Nach der Mitte des Röhrchens wird ein zwirndicker, etwa 1 cm langer Faden aus Palladiumasbest geschoben, den man aus einigen Fasern mit Wasser auf einer Unterlage von glattem Löschpapier zusammengedreht hat. Die Kapillare wird dann auf dem Wasserbad ausgetrocknet. Zum Gebrauch für die Bd. I S. 204 beschriebene Hempel'sche Apparatur nimmt man die Verbrennungskapillare etwas länger und biegt ihre Enden beiderseits etwa 3 cm ab zum bequemeren Anschluss an die Bürette und Pipette. — Die Vereinigung des Sauerstoffs mit Wasserstoff bezw. Kohlenoxyd geht mit Hülfe des Palladiumasbests noch leichter vor sich als mittels Draht. Die Wärme eines Streichholzes genügt, um die Verbrennung einzuleiten. Wenn der Gasstrom die Röhre rasch genug durchfliesst, so unterhält sich die Verbrennung von selbst und sie wird sichtbar durch Erglühen des der Bewegungsrichtung entgegenstehenden Endes vom Asbestfaden.

c) Explosionslose Verbrennung des Methans mittels Platin. Methan verbrennt an stark glühendem Platin ebenso vollständig wie Wasserstoff und Kohlenoxyd. Coquillion[1]) hat hierauf eine Bestimmungsmethode für Grubengas in Schlagwettern gegründet. Er lässt das Gasgemenge an einem durch den elektrischen Strom glühend gehaltenen Platindraht vorbeistreichen, der sich in einem Passirgefäss zwischen Messbürette und CO_2-Absorptionsapparat befindet. Für die allgemeinere Anwendung in der Gasanalyse lässt Cl. Winkler[2]) die Verbrennung in der Bd. I, S. 203 abgebildeten Pipette für feste Reagentien sich vollziehen. Durch den unteren Hals der Pipette führen mittels doppelt durchbohrten Gummistopfens zwei kräftige Messingstäbe mit

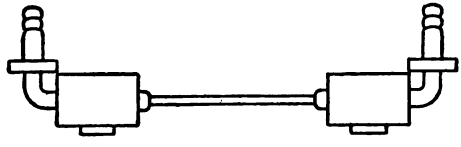
[1]) Compt. rend. 1877, 84, 458.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 286 und Muspratt's Chemie IV. Aufl. Bd. III, S. 1072.

Polklemmen am unteren Ende für die Zuführung des elektrischen Stromes. Die oberen, im Pipettenraum liegenden Enden sind durch einen Platindraht von 0,35 mm Stärke verbunden, der in 6 Windungen eine Spirale von 1,3 mm Weite bildet. Zur Stromlieferung dienen zwei kleine Grove'sche Elemente, die den Platindraht zur hellen Rothgluth zu bringen vermögen. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser. Die Verbrennung wird in der Weise bewerkstelligt, dass man schon bei Beginn des Ueberführens vom Gasluftgemisch aus der Bürette in den Verbrennungsraum den Strom schliesst. Sobald die Platinspirale vom Wasser freigelegt wird, vollzieht sich die Reaktion ruhig und gefahrlos. — Ein Nachtheil dieser Methode liegt in der Nothwendigkeit der kostspieligen Grovebatterie, die jedoch in manchen Fällen durch andere starke Stromquellen ersetzt werden kann. Bei zu starkem Strom schmilzt die Platinspirale leicht ab; bei zu schwachem Strom ist die Verbrennung des Methans unvollständig. — Diese Missstände vermeidet die

Platinkapillare von Drehschmidt[1]) (eine schon früher von Orsat angegebene Platinkapillare hat keine Verbreitung gefunden), indem sie durch Wärmezufuhr mittels offener Flamme erhitzt wird. Die Röhre ist etwa 20 cm lang, 2 mm dick und 0,7 mm weit, ohne Naht. Die Enden tragen aufgelöthete Schlauchtüllen aus Messing zur bequemen Verbindung mit den Apparaten. In das Rohr sind 3 bis 4 dünne Platindrähte eingeschoben, um Explosion durch Fortpflanzung von der erhitzten Strecke aus zu verhüten. Die gesammte Anordnung der Röhre, mit Kühlvorrichtung nach Cl. Winkler, ist durch Fig. 89 dargestellt. Vor seinem Gebrauch prüft man das Rohr auf Dichtigkeit, indem man es erst ausglüht, dann an einem Ende verschliesst und durch das andere Ende Luft unter einem entsprechenden Druck (etwa 0,3 m Quecksilberhöhe) einpresst. Taucht man das Rohr dann unter Wasser, so machen sich Undichtheiten bemerkbar durch aufsteigende Luftbläschen. Die Erhitzung des Rohres zur Verbrennung von Gasgemischen erfolgt durch eine fächerförmig ausgebreitete Bunsenflamme, wodurch das Rohr auf helle Rothgluth kommt. Die Verbrennung ist dann vollendet nach zweimaligem Hin- und Herleiten des Gasgemisches. Explosionen treten nicht ein, selbst wenn das Gemisch sich der Zusammensetzung des Knallgases nähert. Diffusion von Wasserstoff durch die Wandungen der

Fig. 89.



[1]) Ber. chem. Ges. **21**, 3245; Muspratt, IV. Aufl., Bd. III, S. 1073.

glühenden Röhre konnte nicht beobachtet werden, entgegen der früher gehegten Befürchtung. —

Durch die vorstehend beschriebenen Methoden der Verbrennung hat man es an der Hand, das Gemenge der drei brennbaren Gase: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan entweder

I. auf einmal zu verbrennen (durch Explosion oder mittels Platinkapillare) und aus den Daten V, C und CO_2 nach den S. 553 gegebenen Regeln die Einzelbestandtheile zu bestimmen; oder

II. man verbrennt erst Wasserstoff und Kohlenoxyd über erwärmtem Palladium und bestimmt ihre Volumina aus den Verbrennungskonstanten, während man das hinterbleibende Methan für sich in der Platinkapillare verbrennt und seine Menge aus der Gesammtkontraktion berechnet; oder

III. man bestimmt wie vorhin aus einem Theil des Gemenges Wasserstoff und Kohlenoxyd durch die Verbrennung über Palladium, einen anderen Theil bringt man zur Explosion und misst die Gesammtkontraktion. Es ist dann

$$CH_4 = (C - {}^3/_2\,H + {}^3/_2\,CO)\,{}^1/_3;$$

man kann auch

IV. das Kohlenoxyd erst durch Absorption mittels Kupferchlorürs entfernen und hat sich alsdann blos noch mit der Bestimmung des Wasserstoffs neben Methan zu befassen, entweder durch Explosion oder durch fraktionirte Verbrennung.

d) Verbrennung mit Kupferoxyd. Eine von Jaeger[1]) angegebene, von den vorher beschriebenen gänzlich abweichende Methode zur volumetrischen Bestimmung von Wasserstoff neben Methan beruht auf der fraktionirten Verbrennung des Gasgemisches über Kupferoxyd bei verschieden hohen Temperaturen. Da der für die Verbrennung dienende Sauerstoff nicht gasförmig hinzugefügt wird, so sind die Beziehungen der Volumveränderungen äusserst einfache, indem bei der Wasserstoff-Verbrennung dieser direkt verschwindet und sein Volumen also gleich ist der Kontraktion, während die Methanverbrennung nur ein gleich grosses Kohlensäurevolumen bildet, das einfach durch Absorption gemessen wird. Das Kupferoxyd befindet sich in einem Röhrchen von beistehend abgebildeter Gestalt (Fig. 90). Dasselbe ist aus Jenaer schwerschmelzbarem Glase geblasen, nach einer Seite kapillar gehalten, nach

Fig. 90.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 764.

der anderen von grösserer Weite. Man lässt von letzterer aus zur Füllung ein derbes Körnchen Kupferoxyd in die Röhre fallen, so dass es sich auf den kapillaren Ausgang legt, und stopft sodann ein Bäuschchen Faserasbest nach. Dann füllt man den ganzen bauchigen Theil des Röhrchens mit pulverisirtem, frisch ausgeglühten Kupferoxyd und verhindert schliesslich dessen Herausfallen durch ein zweites Asbestbäuschchen. Das Röhrchen wird mittels Gummischläuchen einerseits mit der Messbürette, andererseits mit einer Laugenpipette verbunden. Verbrennung des Wasserstoffs erfolgt durch Erhitzen bis 250°, welche Temperatur durch Beobachtung eines mit seiner Kugel direkt am Röhrchen anliegenden Thermometers innezuhalten ist. Nach Verbrennung des Wasserstoffs und Ablesung der Kontraktion wird das Thermometer beseitigt. Es folgt die Verbrennung des Methans durch erneute Erhitzung des Kupferoxyds bis zur Rothgluth. Da die gebildete Verbrennungskohlensäure in der Laugenpipette verschluckt wird, zeigt die Volumverminderung unmittelbar das Volumen des Methans an.

Eine nöthige Korrektur besteht darin, dass die in dem Röhrchen mit eingeschlossene Luft an der Verbrennung des Wasserstoffs Theil nimmt, indem ihr Sauerstoffgehalt verschwindet. Dieser Einfluss auf die Kontraktion bei der Wasserstoffverbrennung muss ein für allemal bestimmt werden, so dass von der letzteren ein kleiner Werth, der beispielsweise 0,8 ccm beträgt, in Abzug gebracht werden kann.

Die Verbrennung über Kupferoxyd hat anderen Verfahren gegenüber den grossen Vorzug, dass man den gesammten Absorptionsrest auf einmal in Arbeit nehmen kann, wodurch Beobachtungsfehler im Endresultat nicht so sehr in die Erscheinung treten wie bei der Anwendung von nur Bruchtheilen des Gasrestes. Einen Nachtheil bringt sie durch die immerhin etwas schwierig verlaufende Verbrennlichkeit des Methans und die in Anwendung kommenden hohen Temperaturen, da man vor der Ablesung der Gasvolumina bis zur vollständigen Wiederabkühlung des Röhrchens warten muss. Näheres hierüber s. unter der Beschreibung des Ganges einer Gasanalyse nach Jaeger.

D. Gang der Untersuchung nach verschiedenen Methoden.

Man pflegt im Hinblick auf die Arbeitsweise „exakte“ und „technische“ Gasanalyse zu unterscheiden. Unter ersterer hat man im Allgemeinen das Hantiren der Gasvolumina über Quecksilber zu verstehen bei Anwendung kleinster Flüssigkeitsmengen für die Absorption, um jede unerwünschte Absorption auch verhältnissmässig schwerer löslicher Gase in wässerigen Flüssigkeiten zu vermeiden. Die exakte Gasanalyse berücksichtigt für jedes abgelesene Gasvolumen die Druck- und Tempe-

raturverhältnisse, unter welchen dasselbe steht, und reducirt dasselbe auf 760 oder 1000 mm Quecksilberdruck und 0° C. nach bekannten Regeln.

Die von Bunsen angegebenen Apparate zur exakten Gasanalyse werden in ihrer ursprünglichen Gestalt wohl kaum mehr in Anwendung genommen, nachdem von Anderen bequemer zu handhabende Apparature zusammengestellt worden sind, die allerdings konstruktiv die Einfachheit der ersteren vermissen lassen. Ein derartiger Apparat findet sich Bd. I, S. 207 mit Fig. 84 beschrieben und sei auf denselben verwiesen.

Im Gegensatz zur exakten arbeitet die technische Gasanalyse mit wässriger Sperrflüssigkeit, ungeachtet der meist geringen Absorption, welche dieselbe auf Gase ausübt. Es lösen sich nach Bunsen[1]) in 1 Vol. Wasser bei 15° C.: Stickstoff 0,015, Wasserstoff 0,019, Sauerstoff 0,030, Kohlensäure 1,032, Kohlenoxyd 0,025, Methan 0,039, Aethylen 0,162 Vol. Aus Gasgemischen löst die Flüssigkeit nur die dem Partialdruck der einzelnen Bestandtheile entsprechenden Mengen, aus atmosphärischer Luft beispielsweise 0,018 Vol. Die durch die Absorption des Wassers bedingten Fehler sucht man dadurch zu verringern, dass man die Sperrflüssigkeit mit Gasgemischen von ungefährer Zusammensetzung der zu untersuchenden Gase sättigt; desgleichen die Absorptionsflüssigkeiten in den Pipetten. — Ein weiteres Zugeständniss macht die technische Gasanalyse in Bezug auf die Druck- und Temperaturverhältnisse, welche nur so weit beachtet werden, als sie während der Dauer des Versuches keinen erheblichen Schwankungen unterliegen sollen. Hinsichtlich des Atmosphärendruckes sind keine nennenswerthen Verschiebungen innerhalb dieser Zeit zu erwarten. Ein Steigen (oder Fallen) des Barometers um 1 mm verändert eine Raummenge von 100 ccm Gas auf

$$100 \frac{761}{760} = 100{,}1 \text{ ccm.}$$

Rascher ändert sich oft die Tagestemperatur oder diejenige des Versuchsraumes. Eine Verschiebung um 1° C. verändert das Volumen 100 auf

$$100 \frac{274}{273} = 100{,}3 \text{ ccm.}$$

Es ist daher von grösster Wichtigkeit, bei nach technischen Methoden ausgeführten Gasanalysen die Temperatur des Arbeitsraumes möglichst gleichförmig zu halten. Einer Lage des Raumes nach Norden ist daher der Vorzug zu geben. Wird Heizung desselben erforderlich, so erhält man wenig schwankende Temperatur am leichtesten mittels des Meidinger'schen Füllofens (ohne Chamottefütterung, Kohlenbrand) oder mittels Dampfheizung. Durch ein aufgehängtes Maximal- und Minimalthermometer fixirt man den Temperaturzustand bei Beginn des

[1]) Gasometrische Methoden, II. Aufl., S. 386.

Versuches. Die durch Temperaturwechsel ermöglichten Fehler können durch Beschleunigung der Analyse wesentlich verringert werden. Wo nur immer angängig, wird man daher denjenigen Arbeitsweisen den Vorzug geben, welche am raschesten zum Ziele führen; da solches selbstverständlich überhaupt wünschenswerth erscheint, soll bei den nachfolgenden Beschreibungen des vollständigen Ganges von Gasuntersuchungen hierauf besonders Rücksicht genommen werden.

Kompensation des Drucks und der Temperatur. Eine Art Uebergang von exakter zu technischer Gasanalyse bilden diejenigen Arbeitsweisen, welche zwar Quecksilberfüllung als Sperrflüssigkeit verwenden, von einer besonderen Korrektur der Druck- und Temperaturverhältnisse jedoch entweder ganz absehen, oder welche dieselbe umgehen durch Zuhülfenahme eines Kompensators. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einem blasenförmigen oder cylindrischen Glaskörper mit Luftfüllung, der mittels Kapillare mit dem Messraum in Verbindung steht, ohne dass jedoch die Gase zu einander gelangen können, was durch einen Flüssigkeitsfaden in der Kapillare verhindert wird. Aenderungen im Luftdruck und der Temperatur beeinflussen in gleicher Weise das im Kompensator und im Messraum eingeschlossene Gasvolumen, und werden Korrekturen in dieser Beziehung durch die Gleichstellung des Druckes in beiden Röhren vermieden.

Von diesem Kompensator hat zuerst Pettersson[1]) an seinem Apparat zur Luftuntersuchung Anwendung gemacht. Hempel[2]) hat ihn mit seiner Apparatur zur Gasanalyse verbunden, welche Zusammenstellung noch von Drehschmidt[3]) vervollkommnet worden ist. Die von letzterem gegebene Form soll in ihrer Anwendung zur vollständigen Gasanalyse weiter unten eingehend beschrieben werden[4]).

a) Gang der Untersuchung mittels der Buntebürette. Die Bunte'sche Bürette, welche Absorptionsraum und Messraum vereinigt, ist in ihrer älteren Gestalt und in der Anwendung zur Rauchgasanalyse bereits Band I, S. 188 ff. mit Abbildungen (Fig. 72 u. 73) beschrieben worden. Es erübrigt, ihre vortheilhafte Anwendung zur Untersuchung von komplicirteren Gasgemischen zu zeigen, wozu ein methodischer Gang der Untersuchung namentlich von Leybold[5]) ausgearbeitet worden ist. Die neueren von Joh. Greiner, München, gelieferten Formen der Bürette (Fig. 91 u. 92) sind durchaus cylindrisch, ohne Ausbauchung

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **25**, 467.

[2]) Gasanalytische Methoden, II. Aufl., S. 28.

[3]) Ber. chem. Ges. **21**, 3243.

[4]) Auch das Lunge'sche Gasvolumeter eignet sich ganz gut für diesen Zweck. D. H.

[5]) Journ. f. Gasbel. 1890, S. 239 ff.

Fig. 91.

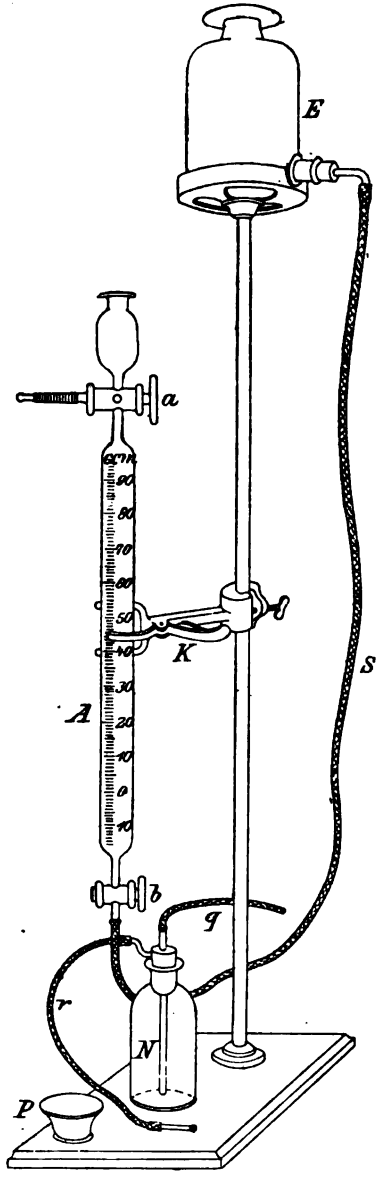
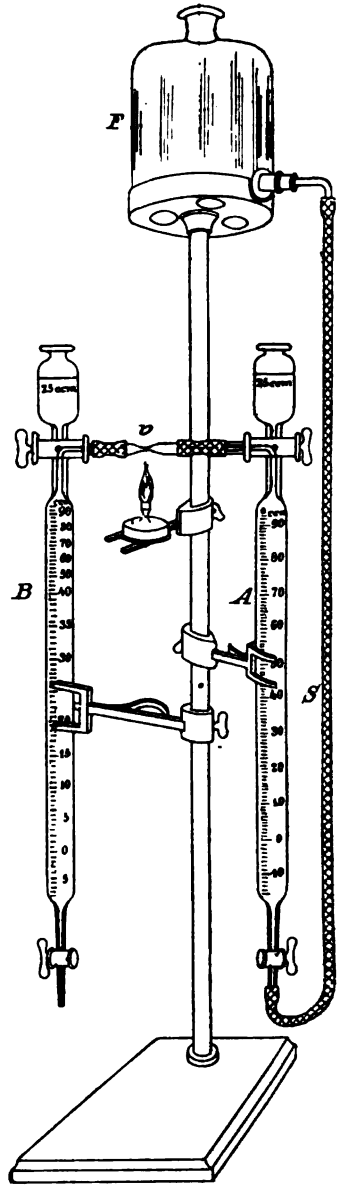
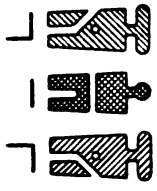


Fig. 92.



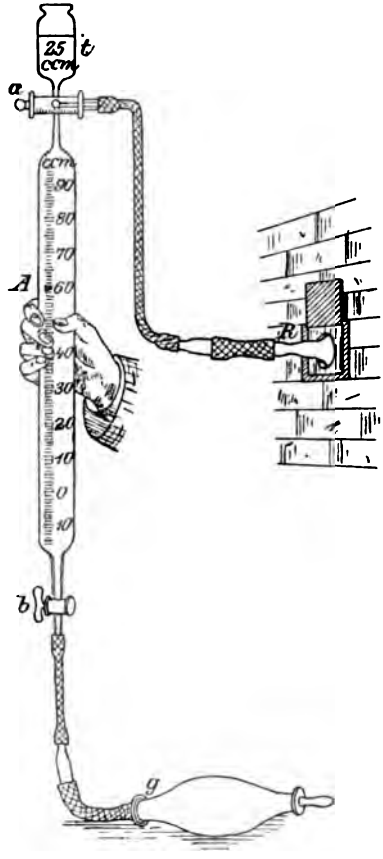
wie bei den älteren Apparaten. Die Graduirung reicht oben bis zur Hahnkapillare, deren Raum selbst bei den Ablesungen nicht zählt, da er mit Wasser gefüllt ist. Das obere Ende des nutzbaren Raumes bezeichnet den Büretteninhalt 100 ccm. Unterhalb der Marke 0 setzt sich die $^1/_5$ ccm-Theilung noch um etwa 10 ccm fort. Eines gläsernen Schutzmantels, den ältere Abbildungen zeigen, bedarf es beim Arbeiten im temperirten Laboratorium nicht.

Fig. 93



Hahn *a* besitzt eine durch den Schwanz des Kükens führende sowie eine Querbohrung; die beim Arbeiten in Frage kommenden Kükenstellungen sind durch Fig. 93 veranschaulicht, und werden dieselben im folgenden Text durch die vereinfachten Bilder ⌋| und ⌉, welche den Kükenstellungen in leicht verständlicher Weise entsprechen, bezeichnet werden. Der untere Hahn *b* ist einfach durchbohrt. Da bei der Buntebürette theilweise mit erheblichem Unterdruck gearbeitet werden muss, so ist dichter Schluss der Hähne eine Hauptbedingung. Man benutze zum Einfetten ein zusammengeschmolzenes Gemenge von 2 g Paragummi, 2 g Bienenwachs und 10 g Talg, in ein Stanniolröhrchen gegossen, womit die schwach erwärmten Hähne bestrichen werden. — Als Sperrflüssigkeit dient Wasser, das man durch Hindurchleiten von Gas gesättigt hat. Es muss beim Versuch genau die Temperatur des Arbeitsraumes haben.

Fig. 94.



Bei Entnahme von Gasproben ist in verschiedener Weise zu verfahren, je nachdem diese unter Druck oder Verdünnung stehen. Im letzteren Falle, wo es sich z. B. um Probenahme der Feuergase aus einem Retortenofen handelt, verbindet man das Schwanzende des Hahns *a* mittels Gummischlauch mit dem in den Ofen eingelegten Entnahmerohr *R* (Fig. 94) und saugt von unten (Hahn *b*) mit Hülfe einer Gummipumpe *g*

in 40 bis 50 Hüben Gas durch die Bürette, aus welcher dann die Luft als verdrängt angesehen werden kann.

Steht das zu untersuchende Gas unter Druck, wie in der Leuchtgasleitung, so füllt man besser zu seiner Entnahme erst die Bürette einschliesslich der Hahnbohrungen von Reservoir *E* aus mit Wasser, s. Fig. 91, löst den Schlauch *S* ab und schliesst ihn mittels Glasstöpsels, verbindet den Kükenschwanz mittels Gummischlauchs mit der Gasquelle und lässt die Wasserfüllung aus der Bürette durch Hahn *b* ablaufen. Sobald sich der Bürettenraum mit Gas bis etwa 1 ccm unterhalb der Marke 0 gefüllt hat, wird erst Hahn *b* geschlossen, dann Hahn *a* in Stellung ⌟ zurückgedreht und sein Schwanzende durch ein Stückchen Gummischlauch mit Glasstöpsel verschlossen. Unnöthiges Umfassen des Bürettenkörpers mit den Händen ist aufs strengste zu vermeiden. Die Bürette wird in den Halter eingeklemmt, wenn sie nicht schon daselbst bei der Gasentnahme verbleiben konnte, und ruht nun einige Zeit bis zum Temperaturausgleich, der nach 1 bis 2 Minuten erfolgt sein dürfte.

Es folgt die Abmessung der Gasprobe auf 100 oder nahezu 100 ccm, indem man den Gasinhalt zunächst unter Druck setzt. Zu dem Ende zieht man den Stöpselverschluss von dem Schlauch *S*, fasst letzteren, mit nach oben gerichteter Mündung, zwischen Daumen und Zeigefinger, lüftet etwas, so dass die Luft aus dem Schlauchende getrieben und dieses mit überstehendem Wasser gefüllt wird. In diesem Zustande schiebt man das Schlauchende über die untere Bürettenspitze und öffnet Hahn *b*, bis die Flüssigkeit etwa ein Theilstrich (0,2 ccm) unterhalb der Marke 0 angelangt ist. Der Aufsatztrichter ist bis zur Marke mit Wasser gefüllt zu halten. Wird sein Inhalt mit dem Bürettenraum in Verbindung gesetzt durch eine Viertelsdrehung des Hahns *a* (Stellung |), so entweicht von dem unter kleinem Druck stehenden Gas so viel durch die Flüssigkeitsfüllung des Trichters, bis sich die Drucke im Messraum gegen den Gesammtdruck der Atmosphäre plus dem Druck der Flüssigkeitssäule im Trichter die Waage halten. Weitere Gasentweichung kann wegen der kapillaren Gestaltung des Bürettenhalses nicht stattfinden. Hahn *a* wird wieder zugedreht (Stellung ⌞), nach 1 Minuten Wartens wird abgelesen. Zur Vermeidung der Parallaxe, die leicht Fehler von 0,2 ccm verursachen kann, bedient man sich bei der Ablesung eines kleinen Planspiegelchens, das man dicht hinter der Bürette anlegt. Man visirt so gegen den Meniskus, dass die nach unten gekehrte Kuppe eben auch in dem Spiegel sichtbar wird, welchen Stand man notirt. Da es mit der Buntebürette nicht so leicht gelingt, genau 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, so verzichtet man von vornherein darauf, legt aber selbstverständlich den späteren Berechnungen das thatsächlich abgelesene Volumen (z. B. 99,9 oder 100,2) zu Grunde.

Zum Einbringen eines Absorptionsmittels in die Bürette saugt man die Sperrflüssigkeit aus derselben fort, was mittels der Nutschflasche *N* leicht gelingt, indem man den Schlauch *q* auf die Bürettenspitze schiebt und an dem Mundstück von Schlauch *r* saugt. Man hält während des Saugens den Hahn *b* fest, um sofort schliessen zu können, wenn nur noch verschwindende Mengen Wasser in der unteren Kapillare stehen. Nach Entfernung der Saugflasche lässt man das Absorptionsmittel aus einem untergehaltenen Schälchen oder Porzellantiegel *P* in die Bürette hochsteigen.

Angenommen, es handle sich um die Analyse von Leuchtgas. Die Bestimmung der Einzelbestandtheile erfolgt in der Reihenfolge:

1. Kohlensäure
2. schwere Kohlenwasserstoffe
3. Kohlenoxyd
4. Wasserstoff
5. Methan
6. Stickstoff (Rest) (ev. 2. Sauerstoff).

Zur Kohlensäurebestimmung genügt 1 ccm Natronlauge. Nach Verschluss des Hahns *b* nimmt man die Bürette vom Stativ, fasst sie mit der rechten Hand zwischen Daumen und Zeigefinger am Hals unterhalb des oberen Hahns, mit der Linken am Hals oberhalb des unteren Hahns und lässt die Lauge die Innenwandungen des Apparates entlang laufen, so dass diese überall benetzt werden. Die Absorption geht fast augenblicklich vor sich. Man lässt die Lauge in der wieder festgeklammerten Bürette etwas zusammenlaufen, giesst in den Aufsatztrichter wieder Wasser und lässt davon zunächst etwa 1 ccm durch geringes Oeffnen des Hahns *a* (Stellung |) über die Innenwandung nachfliessen, um das Absorptionsmittel zusammenzuspülen. Mittels der Nutschflasche wird dasselbe jetzt von unten abgesogen. Nochmaliges Nachwaschen von oben mit 1 bis 2 ccm Wasser ist sehr zu empfehlen im Hinblick auf die nächstfolgende Absorption mit Brom. Zur Ablesung des Absorptionsgasrestes lässt man aus dem Reservoir *E* mittels Schlauches *S* mit der bereits angegebenen Vorsicht wieder Wasser von unten in die Bürette steigen, bis nichts mehr nachdringt, und schliesst Hahn *b*. Das Gasvolumen im Bürettenraum steht jetzt unter Druck. Nach Ablösung des Schlauches öffnet man den Hahn *b* wieder und lässt von dem Sperrwasser aus der Bürette so viel auslaufen, bis der äussere Atmosphärendruck der hängenden Flüssigkeitssäule das Gleichgewicht hält. Das Gasvolumen steht nun unter Minusdruck. Bringt man daher den oberen Bürettenhahn in Stellung |, so fliesst etwas Wasser aus dem Aufsatztrichter nach, und man hat nur dafür Sorge zu tragen, in letzterem den Flüssigkeitsspiegel bis zur Marke herzustellen, um das Gas in der Bürette unter dem nämlichen Druckverhältniss zu haben, wie bei der Abmessung des zu analysirenden Gasvolumens. Nach Schliessung des Hahns

(Stellung ⌊) wartet man noch eine Minute, bis das Wasser von den Bürettenwandungen abgelaufen ist, und liest den Stand ab. Die Differenz gegen die erste Ablesung bezeichnet das gesuchte Kohlensäurevolumen. Bei allen folgenden Messungen der Gasvolumina hat man die nämliche Reihenfolge der Hantirungen zu befolgen, wie soeben beschriebenen.

Die schweren Kohlenwasserstoffe können nur mittels Bromwassers bestimmt werden. Man saugt auf die nun bekannte Weise erst wieder die Sperrflüssigkeit ab und lässt sodann das Absorptionsmittel aus einem Schälchen in die Bürette hochsteigen. Es sind etwa 10 ccm des Bromwassers anzuwenden. Man fasst die Bürette mit beiden Händen auf die vorbeschriebene Art und schüttelt nun den Inhalt von einer Seite zur andern heftig hin und her durch wiegende Bewegung, die nach jeder Seite noch durch einen raschen Ruck zu beschleunigen ist. Nach 5 Minuten fortgesetzten heftigen Schüttelns befestigt man die Bürette wieder am Stativ, saugt das Absorptionsmittel von unten ab und lässt dafür etwa $^1/_2$ ccm Natronlauge aufsteigen, die man über die Bürettenwandungen vertheilt zur Beseitigung der Bromdämpfe. Diese verschwinden alsbald, man spült die Lauge wieder mit zweimal je 1 ccm Wasser aus dem Aufsatztrichter zusammen und nutscht die unten vereinigte Flüssigkeit ab. Sodann lässt man die Sperrflüssigkeit eintreten und verfährt im Uebrigen zur Ablesung des Gasrestes genau nach der für die Kohlensäurebestimmung beschriebenen Weise.

Den Sauerstoff bestimmt man mittels alkalischer Pyrogallol-Auflösung, die man nach Abnutschen des Sperrwassers in einer Menge von etwa 10 ccm von unten in die Bürette bringt. Es ist 5 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich, um die Reaktion zu Ende zu führen. Sodann entfernt man wieder die Absorptionsflüssigkeit mittels der Nutschflasche, spielt vom Aufsatztrichter zweimal mit je 1 ccm Wasser nach, nutscht wieder ab und bringt den Gasrest wie bei den vorhergegangenen Operationen zur Ablesung. Es handelt sich gegen die vorangegangene Ablesung um Differenzen von wenigen Zehnteln Kubikcentimeter, weshalb hier sehr genaues Arbeiten erforderlich ist.

Zur Absorption des Kohlenoxyds, welche jetzt folgt, dient die salzsaure Kupferchlorür-Auflösung. Man bringt sie nach Abnutschen der Sperrflüssigkeit in grösserer Menge, 10 bis 15 ccm, in die Bürette. Das Schütteln erfolgt 5 Minuten lang in genau der nämlichen Art, wie bei der Bromabsorption. Man bringt die Bürette wieder an das Stativ und entfernt das Absorptionsmittel, welches erst die Hauptmenge des Kohlenoxyds fortgenommen hat, durch Abnutschen bis auf einen kleinen Rest. Da sich der Gasrest schon bedeutend vermindert hat, so versäume man nicht, in der Nutschflasche erst eine grössere Luftverdünnung hervorzubringen, bevor man den unteren Bürettenhahn öffnet. Auch achte man

von jetzt ab besonders auf festen Schluss des letzteren, der sich dadurch leicht sichern lässt, dass man bei jeder Drehung des Kükens mit der einen Hand den Hahnmantel an der verjüngten Seite mit drei Fingern der anderen Hand festhält. — Zur Absorption letzter Antheile von Kohlenoxyd wird mit einer neuen Portion Kupferchlorürlösung wieder 5 Minuten lang geschüttelt. Die Entfernung durch Abnutschen hat dann möglichst vollkommen zu geschehen, so dass nur in der Kapillare über dem unteren Bürettenhahn noch etwas Flüssigkeit stehen bleibt. Zur Ausspülung lässt man aus dem Aufsatztrichter zweimal hintereinander je etwa 1 ccm koncentrirte Salzsäure laufen, nutscht die Spülflüssigkeit von unten ab und spült nach mit zweimal je 1 ccm Wasser, welches man gleichfalls von unten entfernt. Nachdem man so jede Spur von Kupfersalz beseitigt hat, bringt man noch 1 ccm Natronlauge in die Bürette zur Beseitigung der Salzsäuredämpfe, spült die Lauge wieder mit kleinen Antheilen von Wasser zusammen und nutscht sie ab. Jetzt erst lässt man die Sperrflüssigkeit eintreten und bringt den Gasrest in bekannter Weise zur Ablesung.

Der Wasserstoff wird durch fraktionirte Verbrennung des Absorptionsgasrestes bestimmt, der aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff besteht. Ein Theil desselben wird mittels der Sperrflüssigkeit aus der Bürette getrieben, um der zur Verbrennung nöthigen Luft Raum zu schaffen; man bewahrt ihn einstweilen in der nachfolgend zu beschreibenden Explosionsbürette auf. In der Absorptionsbürette werden etwa 40 ccm Gasrest zurückgehalten, deren Volumen man in der erörterten Weise genau feststellt. Da in dem Gasrest etwa 50% (entsprechend 20 ccm Wasserstoff) zu erwarten sind, so benöthigt man zu seiner Verbrennung nach S. 554 mindestens 50 ccm Luft. Man giebt diese im Ueberschuss zu dem Gasrest, indem man einfach erst den untern Bürettenhahn öffnet, so dass Sperrwasser ablaufen kann, sodann durch den oberen Hahn Kommunikation des Gases mit der Luft herstellt (Stellung ⊤), wodurch diese in die Bürette eindringt. Ist das Wasser etwa bis zur Marke Null abgeflossen, hat man also 60 ccm Luft zu dem Gasrest gebracht, so dreht man erst den oberen Bürettenhahn zu (Stellung ⊥) und verschliesst sein Schwanzende, sodann den unteren Hahn. Da das Gasgemisch unter Minusdruck steht, so kann man, nach Füllung des Aufsatztrichters, aus letzterem bei entsprechender Hahnstellung (|) direkt Wasser in die Bürette laufen lassen, bis sich der Druck hergestellt hat, unter dem alle Volumina verglichen werden. Man liest genau ab, um das zugesetzte Luftquantum zu erfahren.

Das bei der Wasserstoffverbrennung nöthigfallende Hin- und Herleiten des Gasgemisches erfordert die Zuhilfenahme einer Pipette oder einer zweiten Buntebürette *B*, welche mit der Arbeitsbürette *A* durch

das Palladiumverbrennungsröhrchen *v* in der Fig. 92 gezeigten Weise verbunden wird. Die Schwanzbohrungen der Büretten sind vor der Verbindung durch Hinausblasen des Wassers in den Aufsatztrichter (Stellung ⊔) mit Luft zu füllen und sodann vorübergehend in eine Zwischenstellung > zu bringen, damit nicht wieder Wasser nachfliesst. Bei der Hilfsbürette kann dem Hahn sofort die Stellung ⊓ gegeben werden. Sodann wird die Verbrennungskapillare (s. auch S. 555) mittels enganschliessender kurzer Gummischlauchstücke als Verbindungsglied eingeschaltet, wobei man darauf zu achten hat, dass die Hahnküken nicht aus ihrem Lager geschoben werden. Die in der Verbindung herrschende Kompression beseitigt man durch kurzes Lüften des Hahns der Arbeitsbürette nach dem Aufsatztrichter; es wird sich aus diesem eine Luftblase entfernen. Nun giebt man beiden Hähnen die Stellung ⊓ (bezw. ⊓) und beginnt sofort mit Erwärmung der Verbrennungsröhre, wozu sich eine kleine Spiritusflamme recht gut eignet. Durch die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft wird der im Hals der Hilfsbürette ruhende Wasserfaden in letztere zurückgetrieben. Wenn die Verbrennungskapillare an der das Palladium bergenden Verjüngung rothglühend geworden ist (bei Palladiumasbest schon früher), öffnet man erst den unteren Hahn der Arbeitsbürette bei angeschlossenem Schlauch *s*, dann den unteren Hahn der Hilfsbürette, aus welcher das Sperrwasser abfliesst, während das Gasgemisch aus der Arbeitsbürette nachdringt. Sobald letztere bis an den oberen Hahn mit Wasser gefüllt ist, schliesst man rasch den unteren Hahn und dann auch denjenigen der Hülfsbürette. Um das Gasgemisch wieder zurückzuführen, schiebt man den Schlauch *S* auf die Ausflussspitze der Hülfsbürette und setzt ihren Inhalt unter Druck, während man aus der anderen Bürette das Sperrwasser ablaufen lässt. Das Spiel des Hin- und Herleitens wiederholt man zwei- bis dreimal, um sicher zu sein, dass aller Wasserstoff am Palladium verbrennt. Beim erstmaligen Hindurchleiten glüht das Palladium (Draht, Asbest) an dem gegen den Gasstrom gerichteten Ende. Wenn zum Schluss die Hülfsbürette bis eben an den oberen Hahn wieder mit Sperrwasser gefüllt ist, so schliesst man die beiden unteren Hähne, verlöscht die Flamme und lässt abkühlen, bis die ganze Apparatur die anfängliche Temperatur angenommen hat. Dies wird der Fall sein, wenn aus dem oberen Bürettenhahn bei Stellung | kein Wasser mehr aus dem Aufsatztrichter in den Messraum dringt. Man kann bis zum vollständigen Temperaturausgleich auf 5 bis 7 Minuten rechnen. Die Ablesung des Gasvolumens erfolgt dann in der üblichen Weise; die Verminderung gegen das abgemessene Gas-Luftgemisch bezeichnet die Kontraktion c.

Bei der fraktionirten Verbrennung über Palladiumdraht kommt es mitunter vor, dass kleine Antheile Methan mitverbrannt werden. Zu

deren Bestimmung misst man die gebildete Verbrennungskohlensäure, genau so, wie bei der ersten Kohlensäurebestimmung. Einige Schwierigkeit verursacht hier indessen das Abnutschen einer so grossen Menge von Sperrflüssigkeit wegen der entstehenden erheblichen Gasverdünnung, und ist hierfür eine gewisse Uebung nothwendig. Auch muss auf dichten Schluss der Hähne besonders geachtet werden. Die gefundene geringe Kohlensäuremenge ist als Methan zu der Hauptmenge des noch zu bestimmenden Methans hinzuzufügen; da derselben ausserdem eine Kontraktion von 2 Vol. CO_2 entspricht, so ist diese von der Kontraktion c abzuziehen, um die Wasserstoffkontraktion zu erhalten.

Methan wird indirekt bestimmt durch Explosion eines anderen Theils des Absorptionsgasrestes, den man vorher schon in die Explosionsbürette gebracht hatte. Diese letztere unterscheidet sich von den gewöhnlichen Büretten nur durch zwei in das oberste Ende der graduirten Messröhre eingeschmolzene Platinelektroden. (Ueber die elektrische Zündung vergl. S. 554.) Der Aufsatztrichter wird bis zur Marke mit Wasser gefüllt, der obere Hahn in Stellung | gebracht, dann durch Anschliessen des Schlauches *S* und Oeffnen des unteren Hahns so viel von dem Gasrest durch den Aufsatztrichter abgeblasen, dass nur 8 bis höchstens 10 ccm in der Messröhre verbleiben, die genau abgelesen und notirt werden. Zu ihrer Verbrennung sind (5 ccm Wasserstoff und 4 ccm Methan vorausgesetzt) nach S. 554 etwa 55 ccm Luft erforderlich. Um die Explosion in Rücksicht auf die Bürette zu mässigen, giebt man etwa 100 ccm Luft hinzu. Nach Oeffnen des unteren Hahns, dann des oberen in Stellung ⌐, wird jetzt die Luft durch das unten abfliessende Sperrwasser in die Bürette eingesogen. Ist etwa die Marke —10 (d. i. 10 ccm unter Null) erreicht, so schliesst man erst oben, dann unten und lässt aus dem Aufsatztrichter noch so viel Wasser in den Bürettenraum fliessen, bis der dort herrschende Minusdruck ausgeglichen ist, und schliesst dann wieder diesen Hahn. Der neue Stand gegen den vorigen giebt das beigemengte Luftvolumen an. (Bei Ablesungen der Theilung unter Null hat man die Minusangaben einfach zu dem Stand oberhalb der Marke zu addiren.) Bei der nun zu bewirkenden Explosion pflanzt sich die Feuererscheinung mit dem Auge verfolgbar von oben nach unten fort. — Man entfernt jetzt das Sperrwasser von unten durch Abnutschen und lässt zur Absorption der Verbrennungskohlensäure 1 bis 2 ccm Lauge in der Bürette hochsteigen, benetzt damit die Innenwandungen und lässt die Flüssigkeit wieder nach dem unteren Theil zurückfliessen, indem man von oben mit 1 bis 2 ccm Wasser nachspült. Dann wird die Lauge fortgenutscht. Man lässt jetzt Sperrwasser aus dem Reservoirschlauch *S* in die Bürette treten, lässt den Ueberschuss nach Entfernung des Schlauches unten ablaufen, schliesst den Hahn, giebt dem oberen Stellung | zur

Verbindung mit dem Aufsatztrichter, und lässt aus diesem bis zum Druckausgleich Wasser in den Messraum fliessen. Das abgelesene Volumen des Explosionsgasrestes bezeichnet in der Differenz gegen das vorher bestimmte Volumen des Gasluftgemisches die Gesammtkontraktion C. Dieselbe ist zusammengesetzt aus der Methankontraktion und der bei der vorangehenden Operation bestimmten Wasserstoffkontraktion. Die Differenz der beiden giebt also die Gesammtkontraktion C für Methan an, und es ist dann, wie früher gezeigt, $CH_4 = {}^1/_2$ C. — Will man auf alle Fälle sicher sein, ein Explosionsgemisch mit hinreichender Sauerstoffmenge in Händen gehabt zu haben, so schickt man den Explosionsgasrest noch in eine Phosphorpipette, in welcher die Bildung weisser Nebel auf Sauerstoffüberschuss hinweist.

Nach einem vom Verfasser[1]) angegebenen einfacheren Verfahren, das die Phosphorpipette entbehrlich macht, erbringt man diesen Nachweis durch Abnutschen des Sperrwassers und Einführung von etwa 5 ccm Kalilauge von unten, während man von oben durch den Aufsatztrichter eine Lösung von etwa 0,2 g Pyrogallol in 2 bis 3 ccm Wasser durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns in die Bürette fliessen lässt. Das Gemenge von Lauge und Pyrogallollösung innerhalb der Bürette bleibt fast farblos, sofern kein Sauerstoff zugegen ist. Enthält der Verbrennungsrest aber nur Spuren davon, so nimmt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit Schüttelns eine tief braune Farbe an. Bei Vorhandensein von 1 ccm O ab tritt die Reaktion fast augenblicklich auf. —

Man hat nun alle zur Analyse nöthigen Daten, und sei an der Hand des Beispiels einer Leuchtgasuntersuchung das Ergebniss zur Anschauung gebracht. Für die Ausrechnung von Wasserstoff und Methan hat man erst die gefundene Wasserstoffkontraktion sowie die Kontraktion C von der Explosion auf den gesammten Absorptionsgasrest zu beziehen. Aus der Differenz der beiden Werthe ergiebt sich die vom Methan bedingte Kontraktion.

I. Absorption. Ablesungen:		Rechnungsdaten:	ccm	Procentisch:	
Stand bei Beginn	0,1	Angewandt	99,9		
Nach Absorpt. m. Lauge	1,3			Kohlensäure	= 1
- - - Brom	4,9			Schwere Kohlenw.	= 3
- - - Pyrogallol	5,3			Sauerstoff	= 0
- - - Kupferchlorür	13,2			Kohlenoxyd .	= 1

Absorptionsgasrest 86,8; auf 100 Gas = **86,9**

[1]) Journ. f. Gasb. 1897, S. 384.

I. Fraktionirte Verbrennung.			ccm	Im ganzen Gasrest	
and bei Beginn	60,2	Angew. Gasrest	= 39,8	$\left(\text{Faktor } \frac{86,9}{39,8}\right)$:	
ach Zufügen von Luft	— 0,3	Hinzugemischte Luft	= 60,5		
ach der Verbrennung	36,6	Kontraktion	= 36,3	Kontraktion	= 81,3
ach Absorption mit Lauge	36,8	Verbrennungs-kohlensäure	= 0,2	Kohlensäure	= 0,45
				hieraus: Methan	= 0,45

Wasserstoffkontraktion $= 81,3 - 2 \times 0,45 = 80,4$

$80,4 \times {}^2/_3 =$ Wasserstoff $= 53,6$

III. Explosion.			ccm	Im ganzen Gasrest	
and bei Beginn	90,3	Angew. Gasrest	= 9,7	$\left(\text{Faktor } \frac{86,9}{9,7}\right)$:	
ach Zufügen von Luft	— 1,1	Hinzugemischte Luft	= 90,4		
ach Explos. u. Abs. m. Lauge	17,7	Kontraktion C	= 18,8	Gesammtkontraktion C	= 168,6
		hieraus Methan	=	$(168,6 - 80,4)\ {}^1/_3$	= 29,4
		dazu aus der fraktionirten Verbrennung			= 0,45
				zus. Methan	= 29,85

IV. Rest gegen 100, angenommen als Stickstoff = 3,1

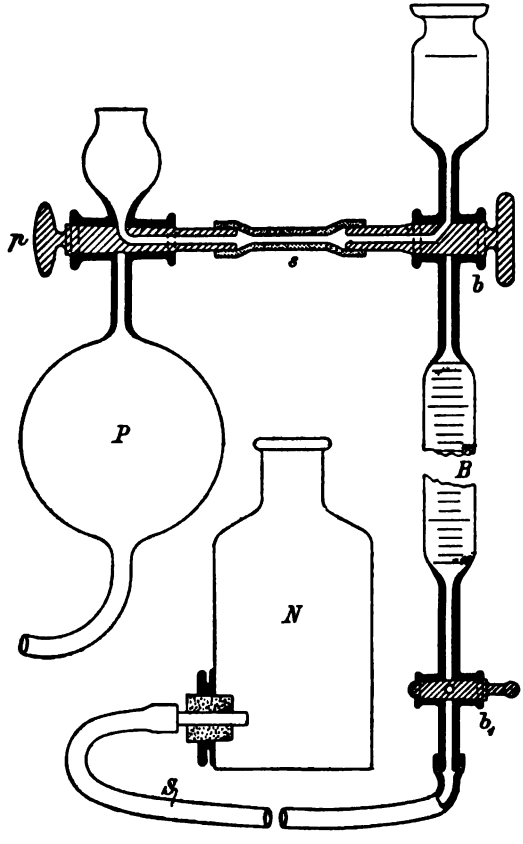
b) Vom Verfasser angewandte Methode[1]). Wie an anderer Stelle (S. 547) bereits erörtert worden, haften der Bestimmung des Kohlenoxyds durch Absorption gewisse Mängel an, die sich auch dadurch nicht ganz beheben lassen, dass man — wie bei der vorbeschriebenen Methode — wiederholt frisches Reagens in Anwendung nimmt: es entsteht dann noch ein neuer, wenn auch kleiner Fehler, indem unerwünschte Absorption des Gasrestes stattfindet. Ausserdem wird die Bestimmung durch die wiederholte Behandlung ziemlich umständlich. Zu einer weiteren Komplikation führt die fraktionirte Verbrennung des Wasserstoffs und Methans, und es liegt auf der Hand, dass durch die gehäuften Ablesungen und Verschleppung der Analyse das Resultat der letzteren an Genauigkeit verlieren muss. Wenn man endlich den Stickstoff als Differenz sämmtlicher direkt bestimmbarer Gase gegen 100 nimmt, so ist es klar, dass diese Differenz alle Analysenfehler einverleibt enthält, und es erklären sich hieraus die oft sehr schwankenden und unwahrscheinlichen Werthe für Stickstoff in Leuchtgasanalysen. — Einfacher und auch genauer gestaltet sich nach des Verfassers Erfahrung die Analyse, wenn man nur die Kohlensäure und schweren Kohlenwasserstoffe auf dem Wege der Absorption bestimmt, die drei brennbaren Gase Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan aber durch Explosion. Misst man dann die gebildete Verbrennungskohlensäure (CO_2), die gesammte Kontraktion (C) und, nach Hinwegnahme des Sauerstoffüberschusses mit

[1]) Journ. f. Gasbel. 1899 S. 209.

Phosphor, den übriggebliebenen Stickstoff N_2, so lassen sich nach den S. 553 gegebenen Regeln die brennbaren Bestandtheile, wie auch der Stickstoff des Gases leicht berechnen.

Um die bei der Anwendung eines nur kleinen Gasrestes sich stark vergrössernden Analysenfehler möglichst zu verringern, empfiehlt es sich, einen grösseren Theil desselben in Arbeit zu nehmen, als der ausschliessliche Gebrauch der Bürette erlauben würde. Mit Hilfe einer Explosionspipette lässt sich dies bewerkstelligen.

Fig. 95.



Der ganze Gang der Untersuchung gestaltet sich nun unter Benutzung der in den wesentlichsten Theilen durch Fig. 95 veranschaulichten Apparatur, in folgender Weise. Als Messraum dient die Buntebürette *B*, jedoch nicht in der üblichen Anwendung. Sie steht mit ihrem unteren Ende durch Gummischlauch *S* mit einer kleinen Niveauflasche *N* dauernd in Verbindung. Die Sperrflüssigkeit bildet durch einige Tropfen Schwefelsäure und Lackmustinktur geröthetes Wasser, wodurch eine Kontrole über unerwünschte Kohlensäureabsorption gewährleistet werden soll. Die Querbohrung des oberen Bürettenkükens *b* ist mit Hahnschmiere vollgegossen, so dass also nur die Längsbohrung des Schwanzhahnes freibleibt. Auf der Tülle sitzt dauernd das kurze Schlauchstück *s*.

Die Absorption erfolgt mittels Pipetten von der S. 545 gegebenen Gestalt; der wesentliche Theil einer solchen (*P*) ist auch auf unserer Skizze in Verbindung mit der Bürette gezeichnet. Es werden zwei der-

artige Apparate erforderlich: der eine gefüllt mit Lauge, der andere mit rauchender Schwefelsäure.

Abmessung des Gases erfolgt, indem man die Bürette *B* durch Hochstellen des Niveaugefässes bei geöffneten Hähnen b_1 und *b* (letzterer in Stellung ⊓) erst vollständig mit Wasser füllt, die Gasleitung an den Schlauch s anschliesst und dann bei tiefgestellter Niveauflasche Gas bis kurz unterhalb der Nullmarke ansaugt. Dann dreht man den oberen Bürettenhahn zu (⊔), desgleichen den unteren und stellt die Niveauflasche wieder hoch. Durch vorsichtiges Oeffnen des unteren Hahnes lässt man die Sperrflüssigkeit bis zur Nullmarke emporsteigen und entlässt den Ueberschuss des Gases durch kurzes Lüften des oberen Bürettenhahnes. Zum Schluss bringt man die Flüssigkeitsspiegel in der Bürette und dem Reservoir *N* auf gleiches Niveau, öffnet vorübergehend den unteren Bürettenhahn und liest den Stand jetzt ab, wobei man sich zur Vermeidung der Parallaxe eines kleinen Spiegelchens bedient, das man von hinten gegen die Messröhre hält.

Zur Bestimmung der Kohlensäure verbindet man die Laugenpipette, die bis an das Küken gefüllt zu denken ist, mit der Bürette in der gezeichneten Weise. Die Schwanzhähne beider Apparate haben die Stellung ⊏ bezw. ⊔, so dass die Aufsatztrichter derselben miteinander kommuniciren. Giesst man also in den einen etwas Wasser, so verdrängt dieses die in der Verbindung *b—s—p* befindliche Luft und steigt in dem anderen empor. Sobald dies erreicht ist, dreht man Pipettenhahn *p* um 90°, Bürettenhahn *b* um 180° (Stellung ⊓) und setzt das Gas in der Bürette durch Hochstellen der Niveauflasche unter Druck. Durch vorsichtiges Zurückdrehen des Pipettenhahnes *p* aus der Schlussstellung nach ⊏ drängt man den in der Verbindung *b—s—p* ruhenden Wasserfaden durch das nachfolgende Gas langsam in den Aufsatztrichter der Pipette so vollständig, wie ohne Gasverlust möglich. Dreht man jetzt den Pipettenhahn nach Stellung ⊓, so geht die Ueberführung des Gases aus der Bürette nach der Pipette vor sich; sie ist durch Zudrehen des unteren Bürettenhahns b_1 zu beschliessen, sobald das Sperrwasser bis an das Ende der Verbindung vorgedrungen ist. — Nach der Absorption der Kohlensäure, die nach 1 Minute als beendigt betrachtet werden kann, erfolgt die Zurückführung des Gases in ähnlicher Weise: Tiefstellen der Niveauflasche, Oeffnen des unteren Bürettenhahns; sobald die Absorptionsflüssigkeit in den kapillaren Hals der Pipette bis an das Hahnküken von *p* gestiegen ist, dreht man letzteres um 180° (Stellung ⊏), wodurch Wasser des Aufsatztrichters das Gas aus der Verbindung nach der Bürette drängt. Ist die Verbindung ganz mit Wasser gefüllt, so dreht man erst Hahn *p* und dann Hahn *b* zu.

Die Ablesung erfolgt eine Minute nach Einstellung der Flüssig-

keitsspiegel in Messröhre und Niveauflasche, welche Wartezeit auch bei allen späteren Ablesungen einzuhalten ist.

Die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Schwefelsäurepipette geschieht in ganz ähnlicher Weise. Man hat vor der Ueberführung des Gases nach der Pipette den Flüssigkeitsfaden aus der Verbindung *b—s—p* hier ganz besonders sorgfältig zu entfernen, damit die Säure nicht verdünnt und in ihrer Wirkung abgeschwächt werde. Die Absorption ist durch häufiges Schütteln der Pipette während 5 Minuten zu unterstützen. Nachdem man das Gas nach der Bürette zurückgebracht hat, müssen noch die sauren Dämpfe aus demselben entfernt werden, welche eine bedeutende Tension ausüben und das Resultat der Ablesungen etwa 0,5 % zu niedrig erscheinen lassen können. Es geschieht dies durch Vertauschen der Säurepipette mit der Laugenpipette, in welche das Gas in der bereits bekannten Weise übergeführt wird. Dann erst wird das Gas zur Ablesung in die Bürette zurückgebracht.

Zu der nun folgenden Explosion dient die S. 554 Fig. 87 angegebene Pipette mit Quecksilberfüllung. Es werden bei Leuchtgasuntersuchung zunächst 20 bis 22 ccm des Absorptionsgasrestes[1]) in der Bürette abgemessen, indem man den Ueberschuss entweichen lässt oder in einer besonderen Pipette für spätere Kontrolanalyse auffängt. Dieser Gasrest wird nun in die Explosionspipette geschickt, nachdem man deren Zuleitung mit dem Gummischlauchstück am Schwanzhahn der Bürette in Verbindung gesetzt und durch Hochheben des Niveaugefässes sämmtliche Luft, bezw. etwas Wasser durch das Quecksilber nach dem Aufsatztrichter der Bürette verdrängt hatte. Sobald die Sperrflüssigkeit aus der Bürette bis an den oberen Hahn der Explosionspipette vorgedrungen ist, schliesst man diesen Hahn, löst die Verbindung zwischen Pipette und Bürette und füllt die letztere mit Luft, indem man das Niveaugefäss *N* tief stellt. Man bringt 110 ccm zur Abmessung, am einfachsten in der Weise, dass man den unteren Bürettenhahn schliesst, sobald die Marke — 10 (entsprechend 110 ccm Messraum) erreicht ist. Dreht man dann den oberen Bürettenhahn zu, so hat man die Luft unter Atmosphärendruck abgesperrt, und es ist Einstellung des Flüssigkeitsspiegels durch die Niveauflasche nicht mehr nöthig. Genaue Ablesung erfolgt nach 1 Minute Wartezeit. — Man stellt nun wieder die Verbindung zwischen Bürette und Explosionspipette her, nachdem man die Bohrung des Schwanzhahnes nebst Schlauchstück vom Aufsatztrichter aus mit Wasser gefüllt hatte, und dreht den Schwanzhahn um 180° (Stellung ⊓):

[1]) Je nach der zu erwartenden Zusammensetzung des Gases so viel, dass 110 ccm Luft zur Verbrennung ausreichen; wofür die S. 554 gegebene Anleitung.

dann setzt man den in der Pipette abgesperrten Gasrest durch Hochheben der Niveauflasche unter Druck und öffnet den oberen Pipettenhahn, so dass jetzt der in der Verbindung ruhende Wasserfaden ganz in die Bürette zurückgetrieben wird. Nun stellt man die Niveauflasche der Pipette tief, diejenige der Bürette hoch, öffnet den unteren Büretten-hahn und schickt so die abgemessene Luft zum Gasrest nach der Pipette, deren oberer Hahn geschlossen wird, sobald ihn das Sperrwasser erreicht hat. Den unteren dreht man erst dann zu, wenn das Quecksilber bis in die Verbindungsröhre zum Niveaugefäss zurückgegewichen ist. Das Explosionsgemisch, 130 ccm ausmachend, steht so in der etwa 150 ccm fassenden Kugel der Pipette unter schwacher Verdünnung.

Es erfolgt nun die Explosion des Gemisches mittels elektrischer Zündung, wobei man sich durch eine vor das Gesicht gehaltene dicke Glasscheibe zu sichern hat. Den Verbrennungsgasrest, bestehend aus Stickstoff, Kohlensäure und wenig Sauerstoff, führt man unverzüglich in die Bürette zurück durch Hochstellen der Quecksilber-Niveauflasche, Oeffnen des unteren Pipettenhahns zur Herstellung von Ueberdruck, Tiefstellen der Büretten-Niveauflasche, Oeffnen des oberen Pipettenhahns. Sollte dabei ein Tropfen Quecksilber nach der Bürette übertreten, so muss man denselben durch die untere Kapillare nach der Niveauflasche zu treiben suchen, weil seine Gegenwart das Resultat der Ablesung beeinträchtigt. Die letztere in der Differenz gegen das Volumen des Verbrennungsgemisches (etwa 130) bezeichnet die Kontraktion c[1]).

Die nun folgende Bestimmung der Verbrennungskohlensäure CO_2 wird mit Hülfe der Laugenpipette in der bereits oben erläuterten Weise vollzogen. Die Summe von $c + CO_2$ bezeichnet die Gesammtkontraktion C.

Den Schluss der Analyse bildet die Hinwegnahme des Sauerstoffs zur Ermittelung des restirenden Stickstoffvolums N, unter gleichzeitiger Kontrole des Sauerstoffüberschusses. Die Absorption wird mittels der Phosphorpipette (Bd. I, S. 203, Fig. 79) bewerkstelligt, welche in Verbindung mit der Bunte'schen Bürette auch ohne eigenen Aufsatztrichter den schädlichen Raum zu umgehen gestattet, indem man einfach das als Sperrflüssigkeit dienende Wasser bis in den Bürettentrichter treibt bei Stellung ⌋ des oberen Bürettenhahns. Es empfiehlt sich, zu dem Ende die Oeffnung der Reservoirkugel der Phosphorpipette mit einem Gummischlauch zu versehen, in welchen man hineinbläst. — Näheres

[1]) Gasrest und Luftvolumen sind so bemessen, dass das gesammte Explosionsprodukt etwa 100 ccm ausmacht und also bequem in der Bürette zur Ablesung untergebracht werden kann.

über die Sauerstoffabsorption ist S. 547 nachzulesen. Bei der Zurückführung des Gases (nunmehr nur noch aus Stickstoff bestehend) ist besondere Aufmerksamkeit nicht nöthig. Die Ablesung ergiebt das Stickstoffvolumen N_2. —

Man hat nun alle Daten zur Aufstellung des Resultates einer Leuchtgasanalyse, hinsichtlich deren Verrechnung namentlich auf die S. 553 gegebenen Regeln zu verweisen ist. An einem Rechnungsbeispiel soll die Reihenfolge der einzelnen Operationen bezw. Ablesungen (Antiqua-Buchstaben) und Rechnungsdaten (arabische Ziffern) veranschaulicht werden.

Ablesungen		Rechnungsdaten	Im Gasrest R	In 100 Gas
A. Absorption.				
a) Stand bei Beginn	0,0			
b) nach Absorption mit Lauge .	1,7			CO_2 = 1,7
c) - - - H_2SO_4 .	5,3	7. G = 94,7	Faktor	C_nH_m = 3,6
			$8 \cdot \frac{G}{R}$ = 4,619	
B. Explosion.				
d) Angew. Gasrest (R)	20,5	4. V = 20,17	CO = 1,91	CO = 8,9
e) - Luft	109,9	1. N_1 = 86,87	CH_4 = 6,10	CH_4 = 28,1
f) Stand nach Explosion . . .	1,0	5. C = 89,4	H = 12,17	H = 56,2
g) - - Absorpt. mit Lauge	9,0	6. CO_2 = 8,0		
h) - - - - Phosphor	12,8	2. N_2 = 87,2		
		3. N = 0,33	N = 0,33	N = 1,5
				100,0

Die Ausrechnung kann in mancher Hinsicht erleichtert werden, schon bei Aufstellung der Rechnungsdaten.

1. Stickstoffvolumen N_1 in der Explosionsluft (e) ergiebt sich rasch aus einer kleinen Tabelle, nach welcher entsprechen:

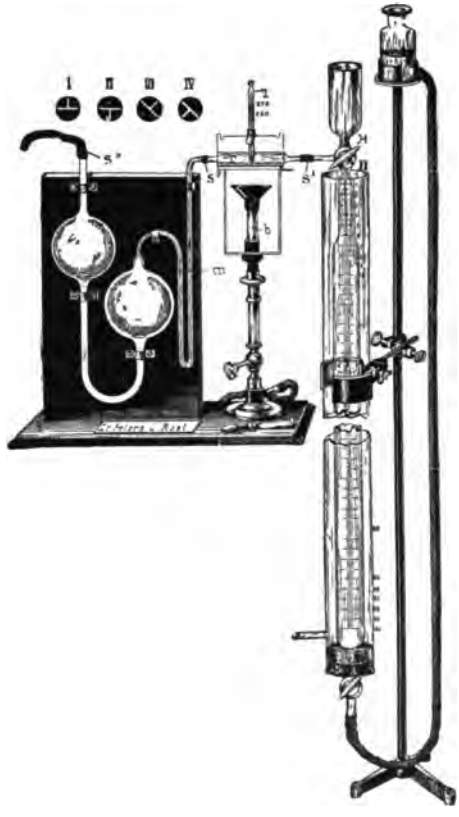
109,5 —,6 —,7 —,8 —,9 110 ccm Luft
86,56 —,63 —,71 —,79 —,87 —,95 ccm Stickstoff;

2. Gesammtstickstoff $N_2 = 100$ — Ablesung h;
3. Stickstoffgehalt N des Gasrestes $R = N_2 - N_1$;
4. Verbrennlicher Bestandtheil V = Ablesung d—N;
5. Kontraktion C = Ablesungen d + e + g — 100;
6. Verbrennungskohlensäure CO_2 = Ablesung g—f;
7. Absorptionsgasrest $G = 100$ — Ablesung c;
8. Quotient $\frac{G}{R}$ dient als Faktor zur Umrechnung der im Gasrest R enthaltenen Einzelbestandtheile auf den gesammten Gasrest G, ent-

sprechend 100 Gas. — (Wenn noch eine Sauerstoffbestimmung in Rechnung gezogen werden soll, die nach einer später zu beschreibenden Methode in besonderem Versuch auszuführen ist, so ist der gefundene Betrag, welcher selten über 0,3 % O ausmacht und der auf das Gesammtergebniss keinen grossen Einfluss ausübt, von dem Absorptionsgasrest *G* in Abzug zu bringen.)

Der Zeitaufwand für die Leuchtgasanalyse nach der hier beschriebenen Methode beträgt 45 bis 50 Minuten. Die Resultate sind für technische Untersuchungen hinreichend genau.

Fig. 96.



c) Die Jaeger'sche Methode[1]). Dieselbe beruht, wie schon S. 558 angedeutet wurde, im Wesentlichen auf der Bestimmung von Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd auf dem Wege der Absorption, sodann von Wasserstoff und Methan durch fraktionirte Verbrennung über Kupferoxyd bei verschiedenen Temperaturen; also ohne Beimischung von Verbrennungsluft, wodurch der Vortheil erreicht wird, den gesammten Absorptionsgasrest in Arbeit nehmen zu können. Die Apparatur wird durch die Fig. 96 veranschaulicht. Zur Messung des Gases dient die Bunte-Bürette, welche indessen für den vorliegenden Zweck dahin modificirt ist, dass sich der obere Theil der Messröhre verengert, um hier genauere Ablesung zu gestatten; und ferner, dass die seitliche Ableitung am oberen Hahn *H* nicht in der Längsrichtung des zur Schlauchtülle verlängerten Kükens erfolgt, sondern seitlich durch einen an den Hahnmantel angeschmolzenen Rohrstutzen. Die Bürette wird von einem

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 264 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 173.

Glasmantel umgeben, in welchen zur rascheren Abkühlung nach der fraktionirten Verbrennung Wasser eingegossen wird.

Abmessung des Gases, Absorption der Kohlensäure, der schweren Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxyds kann entweder nach der von Bunte angegebenen und unter a) beschriebenen Art bewerkstelligt werden, oder mit Hülfe Hempel'scher Absorptionspipetten, bezw. nach der unter b) angegebenen Methode.

Zur Vorbereitung der fraktionirten Verbrennung bringt man das mit Kupferoxyd beschickte Röhrchen, welches S. 558 beschrieben und abgebildet ist, mittels kurzer Gummischlauchstücke s_1—s_2 und Drahtligaturen einerseits in Verbindung mit einer Hempel'schen Laugenpipette, andererseits mit dem Rohrstutzen an der Bunte-Bürette. Unterhalb dem Verbrennungsröhrchen findet der Bunsenbrenner *b* Aufstellung, der mit besonderem Regulirungshahn und Aufsatz zur Gestaltung einer fächerförmigen Flamme versehen ist. Ein an dem Brenner befestigter Rahmen aus Eisenblech trägt eine Art Dach, durch welches ein kurzes, bis 270° C. getheiltes Thermometer gesteckt ist, dessen Kugel sich dicht an die Seite des Verbrennungsröhrchens legt. Vor Beginn des Versuchs erfüllt die Sperrflüssigkeit (Lauge) die Pipette bis zur Marke *m* der Zuleitungskapillare; man stellt diesen Stand her durch Blasen in den Schlauch s_3, bei Stellung I des oberen Bürettenhahns. Durch eine Vierteldrehung (Stellung III) wird sodann der Hahn geschlossen. Man beginnt jetzt mit der Erwärmung des Verbrennungsröhrchens, die langsam bis auf 250° C. gesteigert und auf dieser Höhe ohne allzu grosse Schwankungen erhalten wird. Sobald man diesen Zustand erreicht hat, wird der obere Bürettenhahn aufgedreht (Stellung II) und dann der untere bei hochgestellter Niveauflasche. Bei der langsam sich vollziehenden Ueberführung des Gases aus der Bürette nach der Pipette und wieder zurück verbrennt der Wasserstoff vollkommen. Man lässt abkühlen, bringt die Sperrflüssigkeit in der Pipette wieder genau bis zur Marke *m* und misst den Gasrest, wie bei der Bunte-Bürette üblich. Die Volumverminderung entspricht dem Wasserstoffgehalt des Gases. — Es ist aber noch eine Korrektur zu berücksichtigen, dadurch bedingt, dass der vor dem Versuch im Verbrennungsröhrchen eingeschlossene Luftsauerstoff mit dem Wasserstoff verbrannt ist, was das Volumen des letzteren um diesen Betrag zu hoch erscheinen lässt. Durch einen blinden Vorversuch mit reinem Wasserstoff, den man in die Bürette füllt, kann man diesen Korrektionswerth ein- für allemal feststellen. Er beträgt beiläufig 0,5 ccm, um welches Volumen also die gefundene Wasserstoffkontraktion zu verringern ist. (Für die den Schluss bildende Stickstoffbestimmung ist der Korrektionswerth nochmals in Rechnung zu ziehen.)

Für die nun folgende Methanverbrennung sind weitere Aenderungen an der Apparatur nicht vorzunehmen, als dass man das Dach mit Thermometer über der Verbrennungsröhre abhebt. Man erhitzt die Röhre bei stärkerer Flamme auf helle Rothgluth und leitet den Gasrest wiederholt über das Kupferoxyd, bis keine Volumverminderung mehr stattfindet. Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in der Laugenpipette zurückgehalten, es entspricht also die Volumverminderung direkt (ohne Korrektur) dem Methangehalt des Gases. Selbstverständlich kann Ablesung erst erfolgen, wenn die durch die Nähe der starken Flamme erwärmten Apparatentheile sich wieder vollständig auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Unter Benutzung des Kühlmantels, in den man Wasser von Zimmertemperatur eingiesst, kann die Wartezeit wesentlich abgekürzt werden.

Der unverbrennliche Gasrückstand, vermehrt um das Volumen des vor dem Versuch in der Kupferoxydröhre eingeschlossenen und unverbrannten Sauerstoffs (Korrektionswerth), bezeichnet den Stickstoffgehalt des Gases.

Nach den in der Originalabhandlung angeführten Beleganalysen sind die nach der Jäger'schen Methode erhaltenen Ergebnisse genau; Verfasser fand auch mit seiner unter b) beschriebenen Methode befriedigende Uebereinstimmung. Leider lässt die Methode Jäger's in Bezug auf rasche Ausführung zu wünschen übrig.

d) Exakte Gasanalyse nach Drehschmidt[1]). In seltenen Fällen wird sich der Gasanstaltschemiker veranlasst sehen, die Analyse des Leuchtgases nach exakten gasvolumetrischen Methoden über Quecksilber und unter Berücksichtigung der Druck- und Temperaturverhältnisse bei jeder Ablesung zur Ausführung zu bringen. Eine von Drehschmidt angegebene Apparatur und Methode gestattet indessen, namentlich durch Zuhülfenahme der bereits S. 561 erwähnten Petterson'schen Kompensationsvorrichtung, ein fast so einfaches Arbeiten, wie mittels der gebräuchlichen technischen Methoden, so dass die erstere recht wohl auch für die regelmässigen zur Betriebskontrole dienenden Gasuntersuchungen herangezogen werden kann und ihr ein Platz unter den chemisch-technischen Untersuchungsmethoden eingeräumt werden muss.

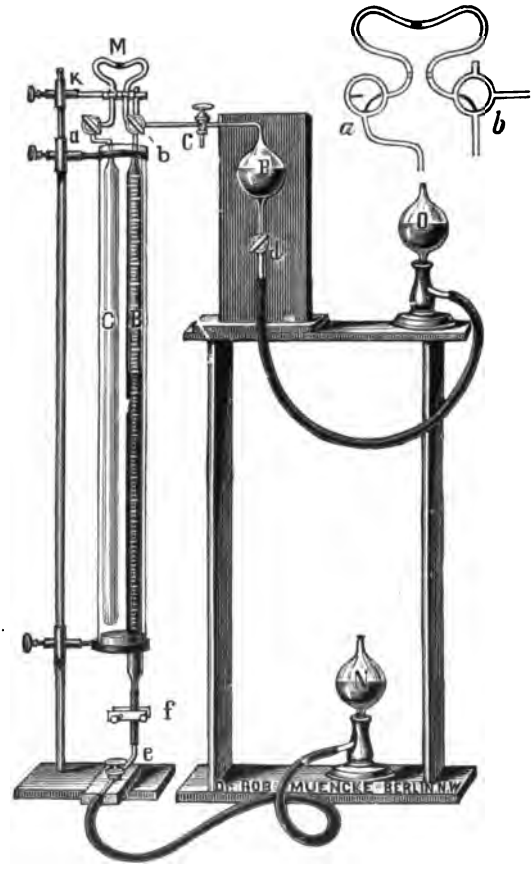
Den Apparat selbst, Fig. 97, beschreibt sein Urheber (Muspratt's Chemie, l. c.) in folgender Weise:

Der oben an der Bürette *B* befindliche Hahn *b* hat die aus der Nebenfigur ersichtliche Bohrung und ermöglicht die Kommunikation von *B* mit den beiden seitlichen kapillaren Ansatzröhrchen, von denen die

[1]) Ber. chem. Ges. **21**, 3243; Journ. f. Gasbel. 1889, 3; Muspratt's Chemie, IV. Aufl., III. Bd., 1090.

eine aufwärts gebogene zu dem Differentialmanometer *M* führt, während die andere durch einen übergeschobenen Gummischlauch mit einer Pipette verbunden werden kann. Ausserdem kann *M* durch Hahn *b* mit dem senkrechten Ansatzrohr des letzteren und so mit der äusseren Luft in Kommunikation gesetzt werden.

Fig. 97.



Das Kompensationsrohr *C* ist oben mit dem Schwanzhahn *a* versehen, welcher eine aus der Figur ersichtliche eigenthümliche Bohrung hat. Je nach der Stellung dieses Hahnes kommuniciren *C* und *M* mit einander oder mit der äusseren Luft, oder sie sind beide abgeschlossen. Das Manometer *M* mit dem gefärbten Flüssigkeitstropfen aus mässig verdünnter Schwefelsäure oder hochsiedendem Petroleum sitzt dicht auf den beiden seitlichen, aufwärts gebogenen Ansatzröhren der Hähne *a* und *b*, durch Gummischläuche gasdicht damit verbunden. *C*, *B* und *M* werden durch die Klemme *K* gehalten. *C* und *B* befinden sich in einem (unten durch Gummistopfen geschlossenen) Wassermantel. An die Bürette schliesst sich unten ein Gummistück mit dem Niederschraubhahn *f* und ein einfacher Durchgangshahn *e* an. Von letzterem führt ein dickwandiger Gummischlauch zu der mit Quecksilber gefüllten Niveaukugel *N*. In dem Umhüllungsrohre von *B* und *C* befindet sich noch ein Rührer, bestehend aus einem Kupferdraht mit passend ausgeschnittenem Bleche, mit welchem das Wasser vor jeder Messung umgerührt wird, um Temperaturdifferenzen auszugleichen. In *B* und *C* bringt man einen

Tropfen Wasser, damit die eingeschlossenen Gase mit Feuchtigkeit gesättigt sind.

Die Bürette *B* ist mit einer 600 mm langen Millimetertheilung versehen. Zum Zwecke der Kalibrirung ersetzt man das Gummistück bei *f* durch ein den Zwischenraum zwischen *B* und *e* ausfüllendes Glasrohr und stellt Verbindung her durch übergeschobene Gummistücke; ausserdem schiebt man in das zur Niveaukugel *N* führende, vorher ganz mit Quecksilber gefüllte Ansatzrohr des Hahnes *e* bis dicht zu diesem ein die Weite des Rohres fast ausfüllendes Kapillarrohr, welches an dem hervorragenden Ende leicht abwärts gekrümmt und durch einen über beide Rohre geschobenen Gummischlauch unverrückbar befestigt ist. Man verbindet dann das eingeschobene Kapillarrohr durch einen Gummischlauch mit der Niveaukugel *N* und füllt durch Heben dieser die Bürette *B* mit Quecksilber, bis es aus dem rechten seitlichen Ansatzrohre heraustritt. Durch Drehen des Hahnes *b* lässt man das rechte seitliche Ansatzrohr mit dem oberen kommuniciren und entfernt durch Saugen das in der Verbindungsleitung vorhandene Quecksilber. Nach Abnahme des nach *N* führenden Gummischlauches lässt man aus der Bürette immer eine gewisse Menge Quecksilber, welche in dem oberen, konischen Theile von *B* einen Raum von etwa 2 mm Höhe, in dem unteren cylindrischen Theile von 25 bis 30 mm einnimmt, abfliessen, bis man das Ende der Theilung erreicht hat. Das abgeflossene Quecksilber wird jedesmal in einer tarirten Schale aufgefangen und gewogen. Ebenso wird jedesmal der Stand des Quecksilbers in der Bürette genau abgelesen. Hierzu eignet sich ein Ablesemikroskop von Schmidt und Haensch in Berlin, welches einen durch Umdrehung einer getheilten Trommel zu bewegenden ausgespannten Faden enthält. Dieser wird auf das Niveau eingestellt und bis zum nächsten Theilstriche verschoben. Da 1 mm gleich drei ganzen Trommelumdrehungen ist, so kann man noch mit Sicherheit 0,05 mm messen. Durch Addition der einzelnen Gewichte erhält man das Gesammtgewicht des Quecksilbers, welches die Bürette von Hahn *b* bis zum letzten Theilstriche fasst. Man setzt diesen Raun gleich 100 und berechnet den Werth jedes einzelnen Theilstriches innerhalb der ausgemessenen Räume, indem man jedes einzelne mit 100 multiplicirte Gewicht durch das Gesammtgewicht und die Länge jeder Quecksilbersäule dividirt. Die erhaltenen Zahlen stellt man in einer Tabelle zusammen, aus welcher dann direkt zu ersehen ist, wie gross der Werth des Raumes von Hahn *b* bis zu irgend einem abgelesenen Theilstriche ist.

Behufs Ausführung einer Analyse saugt man das Gas bis ein Stück über das Ende der Theilung in die Bürette und verbindet dann durch Drehen des Hahnes *b* dessen oberes und rechtes Ansatzrohr. Durch

Heben von *N* lässt man das Quecksilber bis nahe zum Theilstrich 600 steigen, schliesst *e*, rührt das Wasser des Umhüllungsrohres um und hebt den Ueberdruck des Gases durch kurzes Oeffnen von *b* auf. Durch Zusammenpressen von *f* bringt man das Quecksilber genau bis zum Theilstrich 600, was man durch das Ablesemikroskop beobachtet. Den geringen Ueberdruck des Gases hebt man wieder durch kurzes Oeffnen von *b* und dreht dann den Hahn so, dass *B* mit *M* kommunicirt. Ein Gleiches geschieht mit dem Kompensationsrohr *C*, welches vorher mit der äusseren Luft kommunicirte. Der etwa 5 mm lange Index in *M* nimmt nun eine gewisse, bei allen späteren Messungen wieder herzustellende Lage ein. Durch diese Einstellung der Bürette hat man erreicht, dass das zu untersuchende Gas einen Raum von 100 einnimmt, und dass der Procentgehalt der absorbirten Bestandtheile direkt aus der Kalibrirungstabelle entnommen werden kann.

Zur Ausführung von Absorptionen wird das Gas in Pipetten übergeführt, welche etwas von den Hempel'schen abweichen. Die Pipettenkugel *P* hat eine horizontale Ausgangskapillare mit dem kapillaren Dreiweghahn *c* und geht unten in ein weites Glasrohr mit einfachem Durchgangshahn *d* über, welcher durch einen Gummischlauch mit der Niveaukugel *O* verbunden ist. Die Pipette ist mit Quecksilber gefüllt. Man kann in dieselbe durch Senken von *O* leicht und schnell eine bestimmte Menge Reagens durch das Schwanzstück von *c* einführen und auch wieder durch Heben von *O* herausbringen. Nur bei der für rauchende Schwefelsäure bestimmten, damit ganz angefüllten Pipette ist *O* mit *P* fest durch ein Glasrohr verbunden. Zweckmässig verwendet man für jedes einzelne Absorptionsmittel eine besondere Pipette.

Man verbindet die Bürette mit einer Pipette durch ein kurzes Stück Gummischlauch derartig, dass die beiden Enden der Ansatzrohre von *b* und *c* sich dicht berühren, wobei man Hahn *c* so stellt, dass die bis zu diesem gefüllte, einige Kubikcentimeter Reagens enthaltende Pipettenkugel abgesperrt ist. Oeffnet man jetzt den Hahn *d* und gleichfalls *c* nach *B* zu, so verschiebt sich der Flüssigkeitsfaden des Reagens nur um einige Centimeter und bleibt dann stehen, falls die Verbindung dicht ist. Behufs Ueberführung des Gases schliesst man zuerst (durch Drehung von *a*) *C* von *M* und von der äusseren Luft ab, öffnet dann erst die Bürette nach der Pipette zu und lässt durch Heben von *N* das Quecksilber gerade bis zum Hahn *b* steigen, wozu man nach Schliessung von *e* die Schraubenklemme *f* benutzt. Wird das betreffende Gas nur langsam absorbirt, z. B. grössere Mengen Sauerstoff, so schliesst man die Pipette durch Hahn *c* ab, löst die Gummiverbindung, schüttelt kräftig um und verbindet dann wieder mit der Bürette. Bei leicht absorbirbaren Gasen, z. B. Kohlensäure, ist dies nicht erforderlich, da die ver-

bundene Pipette noch so weit beweglich ist, um das Reagens durch gelinde Erschütterungen in Bewegung zu setzen. Nach vollendeter Absorption öffnet man Hahn *c* und saugt den Gasrest nach der Bürette zurück. Ist das Reagens bis fast zum Kapillarrohre der Pipette gestiegen, so schliesst man Hahn *d* so weit, dass das Steigen nur noch langsam erfolgen kann, und dreht ganz zu, wenn die Flüssigkeit bis *c* gelangt ist. Man hebt nun die Niveaukugel *N* so hoch, dass ihr Quecksilberspiegel mit dem der Bürette in gleicher Höhe liegt und schliesst Hahn *e*. Stellt man jetzt die Verbindung zwischen *B* und *M* her, so verschiebt sich der Index von *M* etwas; mittelst der Schraubenklemme *f* macht man diese Bewegung rückgängig und setzt hierauf auch *M* und *C* in Verbindung. In Folge hiervon und des Umrührens des Wassers im Umhüllungsrohre bewegt sich meistens der Index von Neuem. Man bringt ihn durch Benutzung von *f* in seine ursprüngliche Lage und liest dann ab.

E. Specielle Bestimmungsmethoden für einzelne Bestandtheile im Strassengas und Rohgas.

Gewisse Gase und Dämpfe lassen sich in Gasgemischen auf volumetrischem Wege nur unsicher oder gar nicht bestimmen. Hierher gehört in erster Linie der Benzoldampf, dessen gesonderte Abscheidung von schweren aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Absorption und volumetrische Bestimmung noch nicht befriedigend gelöst ist; ferner, schon ihrer verschwindenden Menge wegen, der Sauerstoff, schwefelhaltige Gase und Ammoniak im Strassengas. Im Rohgas sind es namentlich die sogenannten verunreinigenden Bestandtheile: Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Cyan- und Theerdampf, welche durch andere als volumetrische Methoden bestimmt werden müssen. Endlich können unter den nachfolgend anfzuführenden speciellen Bestimmungsmethoden auch diejenigen volumetrischen Verfahren aufgeführt werden, welche im Fabrikbetrieb zur raschen Ermittelung des Kohlensäuregehaltes herangezogen werden, und wofür specielle Apparate konstruirt worden sind, deren Hantirung keine besondere Geschicklichkeit verlangt. — Der Natur der Sache nach kann bei der nachfolgenden Beschreibung der in Betracht kommenden speciellen Untersuchungsmethoden eine Reihenfolge nach bestimmten Gesichtspunkten nicht innegehalten werden. Eine Scheidung z. B. der mehr für Rohgas wichtigen Methoden von den auch für Strassengas giltigen würde auf Kosten eines Systems die Darstellung ohne wesentlichen Gewinn schwerfällig gemacht haben. Die Bestandtheile des Strassengases sind im Grossen und Ganzen die nämlichen, wie diejenigen des Rohgases; der Unterschied liegt nur in der quantitativen Zusammensetzung. Die verunreinigenden Bestandtheile, welche

im Rohgas hauptsächlich zu suchen sind, werden gelegentlich auch im Strassengas mit Hilfe der nämlichen, unter Umständen nur verschärften Methoden zu suchen sein. Anstatt also eine Trennung in zwei Gruppen eintreten zu lassen, sei hier nur zur rascheren Orientirung die Reihenfolge der zu beschreibenden Prüfungsmethoden kurz angeführt: a) Benzoldampf, b) Sauerstoff, c) Kohlensäure, d) Schwefelwasserstoff, e) organische Schwefelverbindungen, f) Gesammtschwefel, g) Ammoniak, h) Cyan, i) Theerdampf.

a) Benzoldampf. Das Benzol bildet einen der wichtigsten Bestandtheile im Leuchtgas, da von seiner Menge hauptsächlich die Leuchtkraft abhängt, indem diese beiläufig 6mal so gross ist, wie diejenige des Aethylens. Durch die von Bunte in Anregung gebrachte Karburirung des Strassengases mittels Benzols (an Stelle der Aufbesserung des Gases durch Zusatzkohle), welche heute ziemlich allgemein in Gasanstalten üblich ist, hat die Bestimmung des dem Gase einverleibten Dampfes eine besondere Bedeutung erlangt. Ist schon die volumetrische Bestimmung der Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe durch Absorption mittels rauchender Schwefelsäure eine unsichere (wenn man nicht auf die leichte Löslichkeit derselben in Wasser Rücksicht nimmt und nur über Quecksilber als Sperrflüssigkeit arbeitet), so erweist sich die gesonderte Bestimmung des Benzoldampfes durch Absorption, deren schon S. 546 Erwähnung geschah, erst recht als unzulänglich. Immerhin mag dieselbe für grobe Bestimmungen ausreichende Resultate liefern, und soll daher die Methode hier kurz Platz finden[1]).

1. Absorption mittels absoluten Alkohols nach Hempel und Dennis[2]). Das Leuchtgas wird in einer Bürette über gasgesättigtem Sperrwasser abgemessen. Hierauf wird es mittels einer ganz engen Verbindungskapillare in eine Pipette übergeführt, in welcher sich über Quecksilber 1 ccm gasgesättigter absoluter Alkohol befindet. Das Sperrwasser darf nur bis an die Kapillare nachdringen; es ist überhaupt jede Verdünnung des Alkohols aufs ängstlichste zu vermeiden. Zur Absorption des Benzoldampfes wird 3 Minuten lang geschüttelt, das rückständige Gas wieder in die Messbürette zurückgeführt, ohne dass Alkohol nachdringt. Um nun den Alkoholdampf aus dem Gase auszuscheiden, bringt man letzteres wieder in eine Pipette, in welcher sich 1 ccm gasgesättigtes Wasser über Quecksilber befindet, schüttelt damit 3 Minuten lang und misst zurück. — Es wird die Annahme gemacht,

[1]) Eine Kritik der vorhandenen Benzolbestimmungs-Methoden ist vom Verfasser unmittelbar vor der Drucklage vorliegenden Bogens gegeben worden: Journ. f. Gasbel. 1899, S. 697.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1891, S. 414.

dass so nur der Benzoldampf zum Verschwinden gelangt. Was dann noch durch rauchende Schwefelsäure absorbirt werden kann, wäre als Aethylen nebst Homologen anzusprechen.

Um zu verhüten, dass schon bei der Kohlensäurebestimmung des Gases Benzoldampf von der Lauge verschluckt werde, schlagen die Autoren folgende Reihenfolge bei der Untersuchung ein: dampfförmige Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure, gasförmige schwere Kohlenwasserstoffe; im Uebrigen wie gewöhnlich. —

Die Schwächen der Methode beruhen in erster Linie auf der relativ leichten Löslichkeit aller Gase (nicht nur des Benzoldampfs) in Alkohol. Zum Vergleich folge hier die Absorptionskraft von Wasser und Alkohol, ausgedrückt in dem absorbirbaren Volumen der betreffenden Gase (nach Bunsen, Gasometrische Methoden):

bei 20° C.	Aethylen	Methan	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Wasserstoff
1 Vol. Wasser	0,1488	0,0350	0,0233	0,9150	0,0193
1 Vol. Alkohol	2,7131	0,4710	0,2044	2,9921	0,0667

Durch Sättigung des Alkohols vor dem Versuch mit Leuchtgas kann die unerwünschte Nebenabsorption wohl heruntergedrückt, jedoch nicht bis zu dem Grade aufgehoben werden, wie etwa bei Sättigung von Wasser. — Nach des Verfassers Erfahrung hält es schwer, die Tension des Alkoholdampfes durch Auswaschen des Gasrestes mit 1 ccm Wasser vollständig wieder zu beseitigen.

2. Trennung von Aethylen und Benzoldampf durch Addition von Wasserstoff zu Aethylen. Schon Drehschmidt machte in dem 1891 herausgegebenen III. Band von Muspratt's Tech. Chemie, IV. Aufl. S. 1146 darauf aufmerksam, dass in Gasgemischen bei Abwesenheit von Kohlenoxyd das Aethylen nebst Homologen Wasserstoff addirt unter Bildung von Aethan, wenn man es damit über Palladiumschwamm leitet, der mit Wasserstoff gesättigt war[1]). Er hält jedoch auch das Benzol an der Wasserstoffaddition für betheiligt und will nun aus der gesammten Volumabnahme und dem besonders zu bestimmenden Gesammtvolumen der schweren Kohlenwasserstoffe die Volumina der beiden Gruppen berechnen.

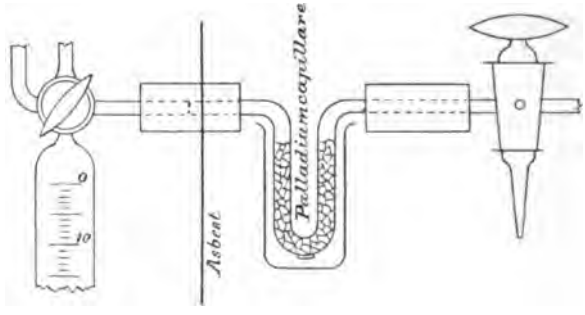
Unabhängig davon haben Harbeck und Lunge[2]) die Wasserstoffaddition des Aethylens bestätigt, dabei aber im Gegensatz zu Drehschmidt nachgewiesen, dass Benzoldampf keinen Wasserstoff aufnimmt, was die Scheidung der beiden Gruppen noch vereinfachen würde. Leider knüpft sich dieselbe, wie auch die genannten Autoren nachgewiesen und näher erklärt haben, an die Abwesenheit von Kohlenoxyd, welcher Fall eben

[1]) Nach de Wilde, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 353.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. XVI (1898), 27.

bei den brennbaren Industriegasen nicht vorkommt. Gleichwohl soll das Princip der Vollständigkeit wegen hier angegeben werden. Man bestimmt in einer besonderen Gasprobe in bekannter Weise die Gesammtsumme der schweren Kohlenwasserstoffe mittels rauchender Schwefelsäure. Aus einer anderen Probe wird zunächst Sauerstoff und Acetylen entfernt und sodann das Gas durch ein auf 100° erwärmtes Röhrchen mit Platinmohr geleitet, wodurch das Aethylen unter Wasserstoffaddition glatt in Aethan verwandelt wird. Der Rückstand enthält also an schweren Kohlenwasserstoffen nur noch Benzoldampf, dessen Menge man durch

Fig. 98.



Absorption mittels rauchender Schwefelsäure feststellt. Die leicht verständliche Versuchsanordnung wird in ihren wesentlichsten Theilen durch die schematische Darstellung Fig. 98 veranschaulicht. Zur Messung und Absorption dient die nach Drehschmidt S. 579 unter d) angegebene Apparatur mit Quecksilberfüllung, um ungewünschte Absorption des Benzoldampfes auszuschliessen. Im Uebrigen muss hier auf die Originalabhandlung verwiesen werden[1]).

3. Berechnung mit Hülfe des spec. Gewichts. Verfasser berechnet annähernd den Benzoldampf im Leuchtgas aus dem spec. Gew. des Gases und der Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe ($C_n H_m$) in Vol.-Proc. Man berechnet zunächst aus der Gesammtanalyse und dem experimentell bestimmten spec. Gew. des Gases das spec. Gew. s der schweren Kohlenwasserstoffe $C_n H_m$, nach den unter dem Abschnitt über „spec. Gew." weiter unten gegebenen Regeln.

[1]) Das Verhalten des Benzols gegen Wasserstoff bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen wird im Laboratorium des Herausgebers weiterem Studium unterworfen, wodurch die im Texte enthaltenen Angaben möglicherweise eine Abänderung erfahren werden. Für den vorliegenden Zweck kommt diese (noch nicht abgeschlossene) Arbeit wegen der unvermeidlichen Anwesenheit von Kohlenoxyd nicht in Betracht. G. L.

Nun sind im Folgenden nach Reihe α die spec. Gew. für

		α			β
a)	Aethylen, C_2H_2	0,9674	4	$C_n H_{2n}$	1,0
	Propylen, C_3H_6	1,4550	1		
b)	Benzol, C_6H_6	2,7041	4	$C_n H_{2n-6}$	2,8
	Toluol, C_7H_8	3,1875	1		

Erfahrungsgemäss sind im Leuchtgas die höheren Homologen der beiden Gruppen a und b in untergeordneteren Mengen vorhanden, und es ist hier die Annahme gemacht, dass dieselben etwa $^1/_5$ von der Stammsubstanz betragen, wonach sich die unter β gegebenen abgerundeten durchschnittlichen spec. Gew. für die beiden Gruppen C_nH_{2n} und C_nH_{2n-6} berechnen. Gemische der beiden Gruppen werden daher ein durchschnittliches spec. Gew. ergeben, das stets zwischen den beiden abgerundeten Werthen 1,0 und 2,8 liegt; dasselbe wird sich dem einen Werth um so mehr nähern, je mehr von dem betreffenden Gas oder Dampf vorhanden ist. Ganz allgemein werden sich die Volumina der beiden Gruppen umgekehrt zu einander verhalten, wie die Differenzen ihrer spec. Gewichte gegen das berechnete spec. Gewicht s des Gemisches C_nH_m:

$$C_nH_{2n} : C_nH_{2n-6} = (2{,}8 - s) : (s - 1{,}0).$$

Der Gehalt an Benzoldampf beträgt daher in je $(2{,}8 - s) + (s - 1{,}0)$ Vol. schweren Kohlenwasserstoffen $(s - 1{,}0)$ Volumen, und in der Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe (C_nH_m):

$$= \frac{(s - 1{,}0)\ C_nH_m}{(2{,}8 - s) + (s - 1{,}0)}$$

$$= \frac{(s - 1)\ C_nH_m}{1{,}8} \text{ Vol.-Proc. Benzol.}$$

Es wurden z. B. gefunden 3,7 % schwere Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) und deren spec. Gew. s berechnet zu 1,7939; hieraus ergiebt sich nach obiger Formel:

$$\text{Benzoldampf} = 1{,}6\ \%$$

und als Differenz gegen 3,7:

$$\text{Aethylen} = 2{,}1\ \%$$

Verfasser erhält auf dem vorgeschlagenen Wege Resultate, die bei Untersuchungen immer aus derselben Kohle gewonnenen Leuchtgases nicht wesentlich von einander abweichen; was auch nicht zu verwundern ist, da man sowohl das spec. Gew. des Gases als auch die Einzelbestandtheile genau oder wenigstens immer mit denselben Fehlern bestimmen kann. Ein Mangel der Methode liegt in der Voraussetzung konstanter spec. Gew. der beiden Gruppen der Aethylen- und der Benzolreihe, was

jedoch erhebliche Fehler nicht bedingen kann, angesichts des entschiedenen Vorwiegens der Stammkörper[1]). Als ein Nachtheil fällt ferner in die Wage das Unvermögen, die Gesammtsumme der schweren Kohlenwasserstoffe mit Sicherheit bestimmen zu können wegen der Wasserlöslichkeit derselben, die bedingt, dass schon bei der Kohlensäureabsorption ein Theil der schweren Kohlenwasserstoffe, namentlich Benzol, mit verschwindet. Für genauere Versuche müsste über Quecksilber gearbeitet werden mit den minimalsten Mengen Absorptionsflüssigkeit. Man könnte auch die Kohlensäure auf anderem Wege (mit titrirter Aetzbarytlösung) bestimmen. Die nämliche Schwierigkeit macht sich übrigens bei allen anderen Methoden der Benzolbestimmung geltend, welche die Kenntniss der Gesammtsumme der schweren Kohlenwasserstoffe zur Voraussetzung haben. Trotz dieser sichtbaren Mängel der rechnerischen Methode lassen sich mit Hilfe derselben Werthe erzielen, welche mit den auf experimentellem Weg nach den besten Methoden erhaltenen Benzolgehalten in recht befriedigender Uebereinstimmung stehen. (Belege s. Journ. f. Gasb., l. c.)

4. Ermittelung mit Hülfe der Leuchtkraft. Ein Versuch Knublauch's[2]) ging dahin, aus der durch Absorption bestimmten Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe und der experimentell bestimmten Leuchtkraft des Gases auf die Mengen Benzoldampf nebst Homologen zu schliessen. Er basirt auf der Beobachtung, dass zur Erzielung der nämlichen Leuchtkraft von 18,5 Kerzenstärke bei 170 l stündlichem Konsum ein Leuchtgas 1,72 % Benzol oder 1,64 % Toluol, aber 9,92 % Aethylen enthalten muss; mit anderen Worten, die Leuchtkraft des Benzoldampfes ist etwa 6mal so gross wie diejenige des Aethylens.

Andererseits müssten nach einer theoretischen Betrachtung, hinsichtlich derer auf die Originalabhandlung zu verweisen ist, zur Erzeugung von 18,5 Kerzenstärken Licht pro Stunde $\frac{18,5}{2} = 9,25$ C aus den schweren Kohlenwasserstoffen abgeschieden werden; diese entsprechen aber 10,02 g C_6H_6 in 170 l Gas, d. i. 2,874 l Dampf in 170 l, gleich 1,69 l Benzoldampf in 100 l Gas, oder $6 \times 1,69 = 10,14$ l Aethylen in 100 l. Bei einem stündlichen Konsum von 100 l Gas erhält man daher auf

[1]) Man kann sogar, ohne einen grossen Fehler zu begehen, die Homologen ganz vernachlässigen. Die Formel lautet alsdann

$$\frac{(s - 0,9674)\, C_n H_m}{1,7367} \text{ Vol.-Proc. Benzol.}$$

Mittels derselben berechnet sich im angezogenen Beispiel der Benzoldampf zu 1,7 %. (Vergl. auch Journ. f. Gasbel. 1899, S. 697.)

[2]) Journ. f. Gasbel. 1879, S. 652 und 1880, S. 252 u. 274.

1 Vol.-Proc. Benzoldampf 6,44 Lichtstärken, und auf
1 Vol.-Proc. Aethylen 1,0733 -

Kennt man nun:

S die Summe der schweren Kohlenwasserstoffe in Vol.-Proc.,
L die Leuchtkraft des Gases in Kerzenstärken, berechnet auf einen stündlichen Gaskonsum von 100 l,

und bezeichnet man mit:

x den Benzolgehalt des Gases in Vol.-Proc., mit
y den Aethylengehalt - - - -

so berechnen sich die beiden Unbekannten nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 6{,}44\,x + 1{,}0733\,y = L, \text{ oder } 6\,x + y = \frac{L}{1{,}0733}$$

$$\text{II. } x + y = S.$$

Durch Subtraktion der Gleichung II von I und Division durch 5 erhält man die vereinfachte Gleichung

$$\text{Vol.-Proc. Benzoldampf } (x) = \frac{1}{5}\left(\frac{L}{1{,}0733} - S\right)$$

$$\text{Vol.-Proc. Aethylen } (y) = S - x.$$

Verbreitung hat der Knublauch'sche Vorschlag nicht gefunden. Man hat bei demselben mit zu vielen Voraussetzungen zu rechnen, als dass sich eine mehr als schätzungsweise Bestimmung des Benzolgehalts erwarten liesse. Jedenfalls ist er nicht allgemein anwendbar, sondern macht eine specielle Kenntniss des Gases, welches auf Benzol untersucht werden soll, zur Bedingung. Auch diese Methode theilt mit der vorbeschriebenen den Mangel, eine äusserst genaue Bestimmung der Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe zur Voraussetzung haben zu müssen.

Unabhängig von der Kenntniss der Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe arbeiten die nachfolgend zu beschreibenden Methoden zur Bestimmung des Benzols.

5. Bestimmung durch Ausfrieren. Sainte Claire Deville[1]) bringt das Benzol aus Gasgemischen zur Abscheidung und gewichtsanalytischen Bestimmung durch Abkühlung des Gases auf die konstante Temperatur — 22° C.; das gefundene Gewicht ist zu vermehren um den Betrag von 23,5 g Benzol pro 1 cbm Gas, welche Menge in dem auf — 22° C. abgekühlten Gas konstant zurückbleibt.

Zur Aufnahme des kondensirten Benzols dient ein gläsernes Schlangenrohr von etwa 7 mm lichter Weite (Fig. 99), das vor dem Ver-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1889, S. 652, nach Journ. des usines à gaz.

such mit Gummistopfen verschlossen gewogen wurde. Es wird dann auf die durch Fig. 100 veranschaulichte Art mit Kältemischung in ein Kühlgefäss eingepackt, welches zur Wärmeisolirung mit dicken Wänden versehen ist, und das unten einen Abfluss für Tropfwasser besitzt. Als Kältemischung dient das Gemenge von 3 l gut zerstossenem Eis mit 0,6 l Viehsalz. Ein gleichzeitig eingestecktes Thermometer dient zur Verfolgung der Temperatur, welche bei einiger Uebung ziemlich konstant auf — 22° C. gehalten soll werden können.

Fig. 99.

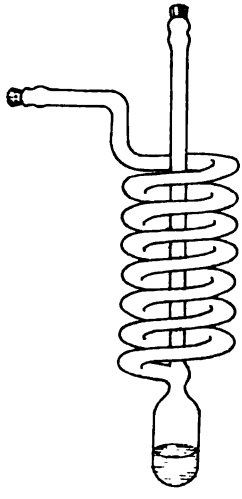
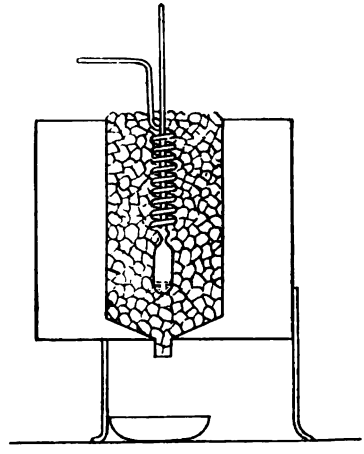


Fig. 100.



Das Gas muss vor seiner Einführung in die Schlange gut getrocknet werden in einem mit scharf ausgeglühtem Chlorcalcium gefüllten Trockenthurm. Zur Verbindung mit der Schlange dient ein möglichst kurzes Stück Gummischlauch. Erst hinter dem Apparat findet eine Gasuhr mit Thermometer Aufstellung zur Messung des hindurchgeleiteten Gases, dessen Temperatur wieder eine normale sein soll, die aber jedenfalls beobachtet werden muss. Das austretende Gas kann aus einem Schnittbrenner bei etwa 200 l Konsum die Stunde verbrannt werden, wobei man auch den eingetretenen Verlust an Leuchtkraft mit dem Photometer bestimmen kann. — Das Benzol scheidet sich nun in der Schlangenröhre in fester Form ab. Sollte dadurch Verstopfung eintreten, so muss die Röhre vorsichtig aus der Kältemischung gehoben und einen Augenblick in Wasser getaucht werden, so dass das Benzol schmilzt und in dem unteren Sack zusammenläuft. Alsdann kann das Hindurchleiten von Gas unter Kühlung wieder ungestört seinen Fortgang nehmen. Der Versuch ist auf 6 bis 8 Stunden auszudehnen. Man wägt

dann die wieder mit den Gummistopfen verschlossene Röhre, um die Menge des aus dem gemessenen Gas abgeschiedenen Benzols zu erfahren, welche man auf 1 cbm Gas berechnet und noch um den konstanten Werth 23,5 g zu vermehren hat[1]).

Nach den Deville'schen Versuchen bedarf es eines zweiten Schlangenrohres zur vollständigen Abscheidung des Benzols nicht. Aus einer Reihe doppelt ausgeführter Versuche geht hervor, dass die Methode gut übereinstimmende Resultate liefert.

Es werden z. B. erhalten aus 1 cbm Gas 16,561 g Benzol, wonach der Gesammtgehalt beträgt 16,561 + 23,5 = 40,061 g Benzol, entsprechend einem volumetrischen Gehalt des Gases an Benzoldampf von 1,07 %.

Durch fraktionirte Destillation kann man die Natur der Kondensationsprodukte feststellen; nach den Deville'schen Versuchen bestehen $^3/_4$ bis $^4/_5$ derselben aus Benzol, die übrigen aus den höheren Homologen, in rasch abnehmendem Verhältniss.

Die Untersuchungsmethode, welche im grössten Umfange in der Pariser Gasanstalt zu La Vilette in Anwendung gekommen ist, kann für gelegentliche Benzolbestimmungen recht gute Dienste leisten. Für öftere Betriebskontrole ist sie leider zu umständlich und zeitraubend.

Die von Deville in der Originalabhandlung gewählte Bestimmung der Gesammtsumme der schweren Kohlenwasserstoffe durch Bromwasser ist als ungenau inzwischen von anderer Seite verschiedentlich verworfen worden. Beachtung verdient jedoch sein Vorschlag, für genaue Bestimmungen die Kohlensäure maassanalytisch mittels titrirter Barytlauge zu bestimmen (s. weiter unten), weil bei der Absorption selbst mit nur kleinen Mengen Lauge nennenswerthe Beträge von Benzoldampf verschluckt werden können. 1 Vol. Wasser absorbirt 10 Vol. Benzoldampf.

6. Bestimmung durch Absorption mittels gekühltem Paraffinöl. Müller[2]) bringt nach dem Vorschlag Bunte's das Benzol durch gekühltes Paraffinöl zur Absorption und bestimmt die Menge aus der Gewichtszunahme. Das Gas wird, wie bei dem vorbeschriebenen Verfahren, in Trockenthürmen mittels Chlorcalcium scharf getrocknet, um sodann in langsamem Strom (ca. 2 ccm die Sekunde) durch die Absorptionsflaschen geleitet zu werden, deren 4 Stück hintereinander geschaltet sind mit Glas auf Glas aneinanderstossenden Verbindungsröhren. Die Gefässe sind beschickt mit „Paraffinum liquidum" (des Deutschen Arzneibuches; spec. Gew. 0,88 bis 0,89, Siedepunkt etwa bei 360°; scheidet bei 0 bis

[1]) Der Korrektionswerth 23,5 g ist sowohl aus der Tension des Benzoldampfes bei — 22° C. berechnet (nach Regnault), als auch durch das Experiment bestätigt.

[2]) Journ. f. Gasbl. 1898, S. 433.

2° keine festen Theile ab) und vor dem Versuch damit gewogen. Als Kältemischung dient Eis mit Kochsalz; die Messung des Gases kann hinter den Absorptionsflaschen mittels einer Gasuhr erfolgen. Nach mehrstündigem Hindurchleiten wird der Versuch abgebrochen, die Absorptionsflaschen auf Zimmertemperatur gebracht und wieder gewogen.

Nach vergleichsweisen Untersuchungen mit künstlichen Benzolluftgemischen wurden z. B. bei etwa 1,8 % Benzolgehalt in der ersten Flasche 35 %, in der zweiten 42 %, in der dritten 17,5 %, in der vierten 5,5 % des gesammten absorbirten Benzols gefunden. Der Bestimmung entzieht sich bei günstigem Verlauf nur 0,2 bis 0,3 % der gesammten Benzolmenge. Das Verfahren findet praktische Anwendung namentlich in Destillationskokereien zur fortlaufenden Bestimmung des Benzolgehaltes der Koksofengase.

7. Bestimmung als Dinitrobenzol. Ein Nitrirgemisch von rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure verwandelt Benzoldampf in den kleinen Mengen, wie er in Gasgemischen vorkommt, quantitativ in Dinitrobenzol, das leicht gefasst werden kann, indem es in Wasser schwer, in Aether dagegen leicht löslich ist. Im Gegensatz hierzu sind die Reaktionsprodukte des Säuregemisches auf Aethylen leicht löslich in Wasser und mit Aether nicht extrahirbar. Harbeck und Lunge[1]) gründen hierauf eine Methode zur Bestimmung von Benzol neben Aethylen. Es werden etwa 10 l Gas in Untersuchung genommen. Die Versuchsanordnung ist die folgende (vergl. auch die schematische Darstellung Fig. 101).

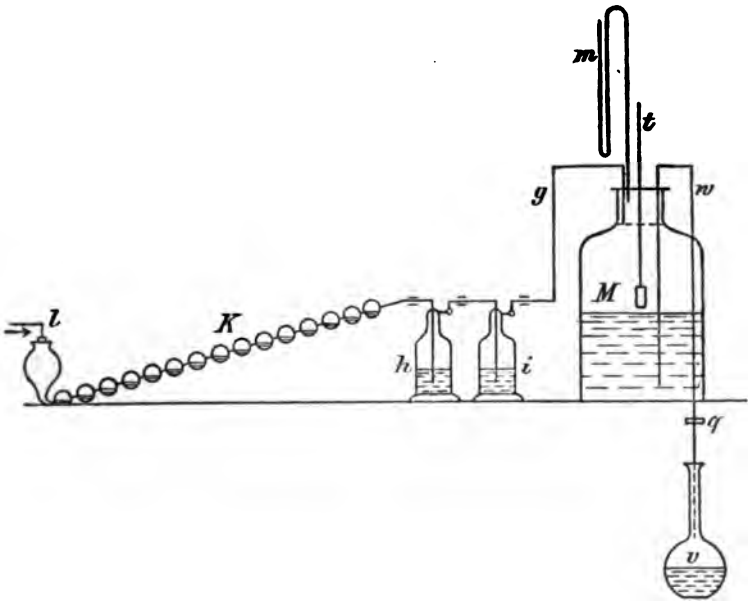
Die Zehnkugelröhre *k* wird mit etwa 110 ccm Säuregemisch beschickt, bestehend aus gleichen Gewichtsmengen koncentrirter reiner Schwefelsäure und rauchender reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52. An dieselbe schliessen sich die zwei Waschflaschen *h* und *i*, welche zur Hinwegnahme der Säuredämpfe mit Natronlauge beschickt sind. Den Schluss bildet die zur Gasmessung dienende, etwa 11 l fassende Flasche *M* mit Wasserfüllung. Dieselbe besitzt einen vierfach durchbohrten Korken, der mit Siegellack luftdicht aufgesetzt ist und die Gaszuleitung *g*, das Heberrohr *w* als Wasserabfluss, das Quecksilbermanometer *m* und das Thermometer *t* trägt. Die Abflussröhre *w* endet etwa 20 ccm unterhalb des Flaschenbodens in einer ausgezogenen Spitze; ein dazwischen geschaltetes Schlauchstück mit Quetschhahn *q* dient zur Regulirung des Abflusses in den untergestellten Messkolben *V*. — Wo Kautschukverbindungen in den von Gas durchströmten Theilen des Apparates unumgänglich nothwendig werden, sind solche für genaue Versuche durch Drahtligaturen zu sichern und mit Schellacklösung zu überstreichen.

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie Bd. XVI (1898), 41.

Aller mit den Salpetersäuredämpfen in Berührung kommender Kautschuk ist auf der Innenseite durch Einfetten mit Vaselin gegen den Angriff zu schützen.

Die Arbeitsweise ist nun die folgende. Vor dem Versuch steht die über dem Wasserspiegel in *M* eingeschlossene Luft unter Atmosphärendruck; der Quecksilberfaden muss in beiden Schenkeln des Manometers *m* gleich hoch stehen. Man setzt nun die Zuleitung *l* mit der Gasquelle (Leitung) in Verbindung und lüftet den Schraubenquetschhahn *q*, so dass das Sperrwasser des Gasmessers *M* in dünnem Strahl in den Messkolben

Fig. 101.



abfliesst, mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 6 l die Stunde. Der Druck in der Flasche *M* soll sich dabei so wenig als möglich ändern. Das ablaufende Wasser ist zu messen. Gegen Ende des Versuchs, wenn noch etwa 200 ccm an 10 l fehlen, öffnet man Quetschhahn *q* stärker, so dass sich der Messkolben rasch bis zur Marke füllt und in der Flasche *M* Unterdruck entsteht. Hahn *q* wird nun geschlossen, mit der Zuleitung des Gases aber noch so lange fortgefahren, bis das Manometer *m* wieder Atmosphärendruck anzeigt. Wenn sich letzterer sowie die Temperatur während des etwa 2 Stunden dauernden Versuches nicht geändert haben, so hat man 10 l Gas durch den Apparat hindurchgeleitet, plus dem Volumen der in dem Nitrirgemisch zurückgehaltenen schweren

Kohlenwasserstoffe und der in den Laugenflaschen verschluckten Kohlensäure des Gases, welche Bestandtheile in einer besonderen Probe zu bestimmen sind. Beträgt ihre Gesammtmenge n Vol.-Proc., so berechnet sich die durch den Apparat geleitete Gasmenge zu $10 + \frac{n \cdot 10}{100 - n}$ Liter. Temperatur des Gases an t und Barometerstand sind für die nachfolgende Volumkorrektion zu notiren.

Zur Abscheidung des im Säuregemisch zurückgehaltenen Dinitrobenzols wird der Inhalt der Kugelröhre K in ein 2 l fassendes, zu einem Drittel mit Eis und etwas Wasser gefülltes Becherglas eingegossen und mit Wasser nachgespült. Dann wird mit Natronlauge (1 : 3) unter Eiskühlung neutralisirt. Das Dinitrobenzol scheidet sich so fast vollkommen ab als schöne, fast weisse Krystallisation, die zu grossem Theil an der Oberfläche schwimmt. Die darunterstehende klare Flüssigkeit wird möglichst vollkommen in einen Scheidetrichter abgegossen und durch ein Filter, das man auf einer kleinen Nutsche ausgebreitet hat, filtrirt. Zuletzt wird auch die Krystallisation auf das Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Schwefelsäurereaktion mehr ergiebt. Das Gewicht wird festgestellt nach Trocknung bei 70 bis 80° oder über Schwefelsäure im Vakuum.

Um noch die im Filtrat und Waschwasser gelöste Dinitrobenzolmenge zu fassen, wird diese gesammte Flüssigkeit auf ein rundes Volumen gebracht, beispielsweise 2250 ccm; hiervon wird $^1/_{10}$, nach dem Beispiel also 225 ccm, im Scheidetrichter ausgeäthert. Man schüttelt zweimal mit 50 ccm Aether, je 10 bis 15 Minuten. Die vereinigten Auszüge werden in einem Rundkolben durch Destillation vom Aether befreit; die letzten Antheile Aether und Wasser werden durch Hindurchleiten eines Luftstroms entfernt. Der Rückstand enthält noch Salze, welche in absolutem Aether unlöslich sind. Er wird daher mit solchem aufgenommen, in eine tarirte Glasschale filtrirt und nachgewaschen. Nach Verdampfung des Lösungsmittels erhält man aus der Gewichtszunahme die Menge des Dinitrobenzols, welche mit 10 zu multipliciren und zu der bereits bestimmten Hauptmenge hinzuzufügen ist.

Aus der Gesammtmenge Dinitrobenzol berechnet sich das Benzol durch Multiplikation mit $\frac{78}{168} = 0{,}4643$ in Grammen.

Für die Umrechnung auf Raummengen ist zunächst zu beachten, dass 1 l Benzoldampf bei 0° und 760 mm Druck 3,5821 g wiegt, trocken gemessen. Da Wasserdampf $^9/_{40}$ von der Dichte von Benzoldampf besitzt, so ergiebt sich die Dichte D_1 feuchten Benzoldampfe bei t^0 und b mm Druck zu

$$D_1 = \frac{0{,}003582\left(b - \frac{31}{40}e\right)}{(1 + 0{,}003665)\,760},$$

wobei e gleich der Wassertension bei t^0 ist.

Es wurden beispielsweise erhalten bei Versuchen mit Leuchtgas: 10 l Gas bei 715,5 mm und 16° gemessen, ergaben 1,0600 g $C_6H_4(NO_2)_2$, entsprechend 1,38 Vol.-Proc. Benzol.

Aus den in der Originalabhandlung enthaltenen Beleganalysen ist zu ersehen, dass gleichzeitig im Gas enthaltenes Aethylen die Reinheit des Dinitrobenzols nicht beeinflusst, und dass die gesammte Benzolmenge quantitativ in Dinitrobenzol übergeführt wird. Bringt man etwa 12 l Gas zur Untersuchung, so machen 0,01 g Dinitrobenzol ungefähr 0,01 Vol.-Proc. Benzoldampf aus.

Für den dauernden praktischen Gebrauch ist leider auch diese Methode der Benzolbestimmung im Leuchtgas zu umständlich in Bezug auf Apparatur und Ausführung.

8. Vereinfachte Methode des Verfassers (Journ. f. Gasbel. 1899, S. 697). Dieselbe lehnt sich an die vorbeschriebene Dinitrobenzolmethode an, von welcher sie sich jedoch unterscheidet durch eine äusserst einfache Apparatur, Verwendung eines vor dem Versuch abgemessenen Gasquantums, welches also nicht erst für die Berechnung rekonstruirt werden muss[1]), durch Reinigung des Nitrirproduktes beim Auswaschen und durch subtilere Behandlung der Krystallisation, um Verlusten in Folge Sublimirens vorzubeugen. Auch wird von der Eiskühlung Abstand genommen. Die Begründung dieser Maassnahmen ist in der Originalschrift nachzusehen.

Als einziger Apparat zur Messung und Nitrirung des Gases dient ein 3 bis 4 l fassender, genau ausgemessener gewöhnlicher Scheidetrichter. Zur Füllung mit Gas wird derselbe umgekehrt — Abflussrohr nach oben — derart an ein Stativ gespannt, dass der Stöpsel der Einfüllöffnung lose auf dem Tische liegend die Oeffnung so weit frei lässt, dass das mittels Schlauch von oben in den Scheidetrichter geleitete Gas unten in starkem Strom wieder austreten kann. Die Luft wird hierbei in einigen Minuten sicher verdrängt. Man sperrt jetzt das Gas ab durch Niedersenken des Scheidetrichters, wodurch der Glasstöpsel unten die Einfüllöffnung schliesst, sodann durch Zudrehen des Hahns vom Abflussrohr. Beide Verschlüsse hatte man vorher zwecks der Dichtung mit wenig koncentrirter Schwefelsäure eingeölt. Nach Umkehrung des Scheide-

[1]) Die nachträgliche Ermittelung des angewandten Gasvolumens aus dem Gasrest führt übrigens zu ungenauen Werthen, weil auch ein Theil des CO durch das Nitrirgemisch zum Verschwinden gebracht wird.

trichters entlässt man den Ueberdruck (Leitungsdruck) des Gases durch kurzes Lüften des Hahns; das Gas kommt so unter Atmosphärendruck: dieser wird am Barometer abgelesen, desgleichen notirt man die Temperatur des Versuchsraumes. Dann bringt man den Apparat wieder in die vorige Lage zurück und giesst in die nach oben gekehrte Abflussröhre 10 ccm Nitrirflüssigkeit (gleiche Theile koncentrirter Schwefelsäure und stark rauchender Salpetersäure). Durch Oeffnen des Hahns lässt man die Flüssigkeit in den Scheidetrichter ab, was ohne Gasentweichung vor sich geht; durch Neigen des Apparates vertheilt man die Flüssigkeit über die Innenwandungen, was während 1 Stunde gelegentlich zu wiederholen ist; in den Zwischenzeiten lagert man den Scheidetrichter wagerecht.

Die Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe hat sich bis auf die letzte Spur vollzogen. Nun werden durch die gewöhnliche Einfüllöffnung auf einen Guss 100 ccm Wasser eingeschüttet, der Stopfen wieder aufgesetzt und das Ganze umgeschwenkt, damit sich die ölige Flüssigkeit an den Gefässwandungen im Wasser auflöst. Die nur wenig sich erwärmende Flüssigkeit wird behufs Fassung des Nitrirproduktes in einen kleineren, nur $^1/_2$ l haltenden Scheidetrichter gespült und daselbst zunächst durch Zugabe von 40 g Krystallsoda neutralisirt, bez. schwach alkalisch gemacht; der Farbumschlag von weingelb nach orangeroth bezeichnet die Aenderung der Reaktion hinreichend. Durch die Salpeterbildung hat sich die Flüssigkeit völlig abgekühlt. Man fügt jetzt 50 ccm Aether hinzu und schüttelt 3 Minuten anhaltend, anfangs unter häufiger Entlassung der beim Schütteln entweichenden Kohlensäure und der Aethertension, sowie unter krampfhafter Festhaltung des Stopfens am Scheidetrichter, um Verlusten vorzubeugen. Der Aetherauszug wird nach der Trennung vom geklärten, wässerigen Theil noch 2 bis 3mal mit je 10 ccm Wasser ausgewaschen, wodurch stark gefärbte, nicht krystallisirbare Produkte entfernt werden. Dann wird der Auszug unter Nachspülen in ein etwa 200 ccm fassendes Kölbchen gegeben. Aus der wässerigen Flüssigkeit, einschliesslich den Waschwässern, wird noch ein zweiter und, für sehr genaue Untersuchungen, noch ein dritter Auszug gemacht mit je 5 Minuten dauernder Schüttelzeit.

Die vereinigten Aetherauszüge werden auf dem Wasserbad abdestillirt. Sobald der letzte Tropfen übergegangen ist, nimmt man den öligen Rückstand mit wenig absolutem Aether auf und filtrirt die gelbliche Lösung durch ein Trichterchen mit kleinem Wattepfropf und etwas darüber geschichteter entwässerter Soda in ein tarirtes Krystallisirschälchen, unter Nachwaschen mit Aether, bis dieser farblos abläuft. Die Soda hält eine Spur Wasser sowie letzte Antheile der dunkel gefärbten Verunreinigung zurück. Nach Verdunstung des Aethers an einem

mässig warmen Ort lässt man den Rückstand, der meist sofort krystallisirt, über Nacht im Exsikkator über Schwefelsäure stehen und wägt folgenden Tages.

Zur Umrechnung des gefundenen Dinitrobenzolgewichtes auf Vol.-Proc. Benzoldampf im untersuchten Gas kann der folgende Ausdruck dienen:

$$g \cdot \frac{13}{28} \cdot \frac{1000}{3{,}582} \cdot \frac{(273 + t)\,760}{273 \cdot b} \cdot \frac{100}{J} \,\%\text{ Benzoldampf.}$$

In demselben bezeichnet

g das gefundene Gewicht Dinitrobenzol,

$\frac{13}{28}$ den Faktor zur Umrechnung desselben in Benzol,

$\frac{1000}{3{,}582}$ das Volumen von 1 g Benzoldampf in ccm,

$\frac{(273 + t)\,760}{273 \cdot b}$ den Korrektionswerth zur Umrechnung des gefundenen Volumens auf Normalvolumen;

$\frac{100}{J}$ die procentische Menge des Benzoldampfes, bezogen auf das angewandte Gasvolumen J (d. i. Inhalt des Scheidetrichters).

(Nicht berücksichtigt ist die Tension der Dämpfe, deren Vernachlässigung praktisch nicht ins Gewicht fällt.)

Obige Formel kann noch vereinfacht werden durch Trennung ihrer konstanten und unkonstanten Elemente:

$$\underbrace{\left[\frac{13}{28} \cdot \frac{1000}{3{,}582} \cdot \frac{760}{273} \cdot \frac{100}{J}\right]}_{\text{Konstante:}} \cdot \underbrace{\left[g \cdot \frac{273 + t}{b}\right]}_{\text{Variante:}}$$

oder

$$\frac{36\,080}{J} \cdot g \cdot \frac{273 + t}{b} \,\%\text{ Benzoldampf.}$$

Ist z. B. der Inhalt des Scheidetrichters J = 3411 ccm, so hat man mit der noch weiter vereinfachten Konstanten 10,58 zu rechnen.

Die Aufzeichnungen von Benzolbestimmungen in Leuchtgas veranschaulichen folgende Beispiele:

	Angewandtes Gasvolum J	b mm	t °C.	Konstante	Dinitrobenzolgewicht	Benzoldampf Vol.-Proc.
a	1163 ccm	762	26,5	31,01	0,1500 g	1,82 %
b	3411 „	764	23	10,58	0,3678 „	1,51 „
c	3411 „	762	23	10,58	0,3780 „	1,55 „
d	3411 „	760	17	10,58	0,4259 „	1,72 „
e	1398 „	759	26	25,80	0,2075 „	2,11 „

Die Zuverlässigkeit der Methode hinsichtlich der quantitativen Abscheidung des Benzoldampfes als Dinitrobenzol verbürgen folgende Analysenbelege, zu deren Erlangung Reinbenzol (in kleinen Glasbirnen abtarirt, wie bei Elementaranalyse organischer Flüssigkeiten) auf vorbeschriebene Weise zur Untersuchung kam.

Angewandtes Benzol	Reaktionsdauer	Erhaltenes Dinitrobenzol	Entsprechend Benzol	Differenz
0,2804 g	1 St.	0,5980 g	0,2776 g	— 1 %
0,2522 „	½ „	0,5367 „	0,2492 „	— 1,2 „
0,2258 „	¼ „	0,4865 „	0,2258 „	± 0 „
0,2610 „	⅓ „	0,5615 „	0,2607 „	— 0,1 „
0,2340 „	⅓ „	0,5050 „	0,2344 „	+ 0,2 „

Die Methode wird durch Raschheit der Ausführung und Genauigkeit der Resultate von keiner andern erreicht.

b) Sauerstoff. Für die Bestimmung der geringen Beträge an Sauerstoff, welche im Leuchtgas vorkommen, reichen die volumetrischen Methoden der technischen Leuchtgasanalyse nicht aus, da diese Beträge selbst zumeist innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. In der Regel wird daher von einer Aufführung des Sauerstoffgehaltes im Analysenbefund ganz Abstand genommen. Für die Güte des Leuchtgases ist der geringe Sauerstoffgehalt auch ohne Belang; wohl aber ist seine Kenntniss von einiger Wichtigkeit für die Fabrikation des Gases, nachdem man fast allgemein dazu übergegangen ist, dem Rohgas vor der Reinigung absichtlich 1 bis 2 Volumprocent Luft beizumischen, um die Regeneration der Reinigungsmasse schon innerhalb der Kästen selbst sich wenigstens theilweise vollziehen zu lassen. Die Einverleibung der Regenerationsluft zum Rohgas erfolgt durch eine Abzweigung der unter Minusdruck stehenden Rohrleitung vor dem Exhaustor; die eingesaugte Luft wird mittels einer eingeschalteten Gasuhr von Zeit zu Zeit gemessen und ihre Durchgangsgeschwindigkeit mittels eines Ventils nach Maassgabe der Gasproduktion geregelt. Es liegt auf der Hand, dass grössere Schwankungen in der procentualen Beimengung von Luft zum Gas kaum zu vermeiden sind, da diese mit der Produktion, bezw. dem Gang des Exhaustors und dem Minusdruck vor letzterem sich ändert. Ein von Helck[1]) angegebener statischer Luftmesser gestattet zwar die Ueberwachung der regelrechten Luftzufuhr in besserer Weise, als durch nur zeitweise Ablesung mittels der Gasuhr möglich ist; allein auch hierbei empfiehlt sich eine gelegentliche Sauerstoffbestimmung zur Er-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 693.

mittelung der thatsächlich beigemengten Luft sowie des im Behältergas noch vorhandenen Ueberschusses.

1. Kolorimetrische Bestimmung nach dem Verfasser[1]). Auf die intensive Farbstoffbildung beim Zusammentritt von Pyrogallussäure und Aetzlauge bei Gegenwart von Sauerstoff hat Verf. eine kolorimetrische Bestimmung des letzteren gegründet. Die Bunte-Bürette bietet ein vorzügliches Instrument, um die genannten Reagentien unter Ausschluss atmosphärischen Sauerstoffes zusammentreten zu lassen. Hat man nämlich ein sauerstofffreies Gas in der Bürette abgemessen, so braucht man nur in der S. 565 ausführlich beschriebenen Weise das Sperrwasser durch den unteren Bürettenhahn abzuziehen und dafür etwas Lauge einsteigen zu lassen; die Pyrogallollösung wird in den Aufsatztrichter gegossen und durch vorsichtiges Oeffnen des oberen Hahns bis auf einen kleinen Rest in die Bürette fliessen gelassen. Die sich innerhalb der Bürette vereinigenden Flüssigkeiten ergeben keine Galloflavinreaktion, sofern Sauerstoff nicht zugegen ist. Bei Anwesenheit des letzteren, auch in den geringsten Mengen, tritt die charakteristische, karamelbraune Färbung auf, wenigstens nach einigem Schütteln. Bis zu 3 bis 4 % Luftgehalt des Gases lassen sich die durch verschiedene Sauerstoffmengen hervorgebrachten Farbentöne noch deutlich von einander unterscheiden. Im Uebrigen ergab sich für die kolorimetrische Sauerstoffbestimmung aus den Experimentaluntersuchungen die folgende Grundlage:

a) Die Absorption des Sauerstoffs ist nach 5 Minuten langem Schütteln, bei den noch zu bezeichnenden Mengenverhältnissen der Reagentien, als beendigt zu betrachten. b) Die eingetretene Galloflavinfärbung dunkelt anfangs einige Zeit nach, um dann allmählich zu verblassen. c) Die gewöhnlichen Temperaturschwankungen sind von keinem merkbaren Einfluss auf die Stärke der Farbbildung; d) jedoch variirt dieselbe mit den Mengen der auf einander einwirkenden Reagentien. e) Schwefelwasserstoff beeinflusst die Farbenreaktion zu Gunsten einer burgunderrothen Nuance.

Der Versuch selbst gestaltet sich hiernach, die Kenntniss der Hantirung mit der Bunte-Bürette vorausgesetzt (S. 561), wie folgt: Nachdem das Gasvolumen, z. B. 100 ccm, in der Bürette abgemessen ist, saugt man das Wasser aus derselben von unten fort und führt dafür 5 ccm Kalilauge 1 : 2 in die Messröhre ein. Man bezeichnet die Höhe, welche diese Flüssigkeitsmenge in der Bürette einnimmt, ein für allemal mittels eines leisen Feilstriches. Sodann giebt man oben in den Trichter, der vorerst nur in der Kapillare Wasser enthält, 0,2 g Pyrogallol, das man mit 2 ccm Wasser übergiesst, so auflöst und dann bis auf einen

[1]) Journ. f. Gasbel. 1897, S. 354.

Tropfen, der die Kapillare abschliessen soll, in die Bürette fliessen lässt. Durch 5 Minuten langes Umschütteln wird jetzt die Sauerstoffabsorption bewirkt. Hierauf lässt man zum Büretteninhalt von unten so viel sauerstofffreies Wasser (s. u.) treten, dass eine ein für allemal festzuhaltende Marke, am besten 0, erreicht wird. Nach 2 Minuten vom Schluss des Schüttelns ab vergleicht man die eingetretene Färbung mit einer solchen in einem weiten Reagensglas, die man daselbst in 10 ccm Wasser durch $^1/_{10}$ N.-Jodlösung erzeugt hat, indem man die Nuance durch tropfenweisen Zusatz des Färbemittels dem Büretteninhalt gleich macht. Die Beobachtung gewinnt an Schärfe, wenn man die beiden Röhren mit der einen Hand gegen das Licht hält, die andere Hand quer über die Röhren legt und bloss zwischen den Fingern einen Spalt zum Hindurchblicken frei lässt. Die angewandte Tropfenzahl des Färbemittels entspricht einem bestimmten Luftgehalt, der, wie unten angegeben, empirisch hergestellt wird, und der für weitere Fälle aus einer kleinen Tabelle direkt abgelesen werden kann.

Die als Vergleichsflüssigkeit dienende $^1/_{10}$ N.-Jodlösung enthält einen Zusatz von 2 Th. Jodkalium auf 1 Th. Jod, was ihre Nuancirung bestimmt; in der Verdünnung sind die Töne dieser Flüssigkeit denjenigen des Galloflavins völlig gleich. Zur Ermittelung des „Titers" dieser Vergleichsflüssigkeit werden künstliche Gasgemische von $^1/_2$, 1, 2, 3 % Luftgehalt in der Bunte-Bürette mit alkalischem Pyrogallol genau nach der zuvor beschriebenen Methode behandelt. Hat man die Bürette bis zur Nullmarke mit Wasser gefüllt, so giebt man in das zur Aufnahme der Vergleichsflüssigkeit bestimmte Reagensglas 10 ccm Wasser und lässt aus einem Röhrchen tropfenweise so viel der Jodlösung hinzufliessen, bis die Flüssigkeit denselben Farbenton wie der Büretteninhalt zeigt. Ein Tropfen mehr oder weniger ist für das Auge deutlich unterscheidbar. Beobachtung erfolgt jedesmal 2 Minuten nach Aufhören des Schüttelns. Es wurden beispielsweise für verschiedene Luftgehalte — ccm gleich % gesetzt — die folgenden Tropfenzahlen gefunden:

nach	2	5	10	15 Minuten
$^1/_2$ % Luft	4	5	6	6 Tropfen
1 - -	11	13	18	18 -
2 - -	33	38	42	42 -
3 - -	66	72	75	76 -

Es sind dies Mittelwerthe aus mehreren Versuchsreihen, deren Grenzzahlen im ungünstigsten Falle einen Fehler von $^1/_4$ % Luft (0,05 % O) bedingen könnten. Wie aus der kleinen Tabelle ersichtlich, wäre der Beobachtung nach 10 Minuten der Vorzug zu geben, da hier

grössere Beständigkeit der Nuance erreicht ist; doch wird man der Zeitabkürzung halber gut thun, nach 2 Minuten zu beobachten. Es empfiehlt sich, die gefundenen Werthe in einer Schaulinie (auf sog. Millimeterpapier) darzustellen, welche die Luftgehalte zur Abscisse, die Tropfenzahlen zur Ordinate hat, um schwieriger Interpolationen enthoben zu sein.

Um die auf Luftmengen bezüglichen Werthe in solche für den entsprechenden Sauerstoff umzuwandeln, hat man erstere bloss mit 0,21 zu multipliciren.

Die zum Einstellen der Vergleichsflüssigkeit erforderlichen Luft-Gasgemische erzeugt man am einfachsten in der Bürette selbst. Etwa 100 ccm Gas werden in derselben zunächst auf die eine oder andere der bekannten Methoden von Sauerstoff befreit. Sodann misst man die Luftmenge — $^1/_2$, 1, 2 oder 3 ccm — mittels einer von der Spitze an graduirten Röhre (Messpipette) ab, indem man deren Saugende mit der Schlauchleitung des kleinen Wasserreservoirs verbindet, das bei der Bunte-Bürette im Gebrauch steht. Man lässt das Wasser in dem Messröhrchen bis zur gewünschten Marke ansteigen, führt die Spitze in das kurze Schlauchstück, welches gewöhnlich den seitlichen Fortsatz des Dreiwegehahns der Bürette bildet, dreht diesen Hahn um 180° und drückt nun die Luft aus dem Röhrchen mittels nachströmenden Wassers in die Bürette. Sodann wird der Hahn wieder zurückgedreht. —

Der meist nicht unerhebliche Luftgehalt des Wassers kann bei der Menge, die man in die Bürette beim Auffüllen auf die Marke 0 bringt, bis 0,1 ccm Sauerstoff ausmachen. Diese Menge ist freilich an sich nur gering, und da sie keinen grossen Schwankungen unterworfen sein dürfte, so schadete sie im Allgemeinen, da man stets mit gleichem Wasserquantum arbeitet, der Anwendung kaum. Will man jedoch von diesem nahezu konstanten Faktor ganz unabhängig sein, insbesondere, um beim qualitativen Nachweis ein schärferes Resultat zu haben, so muss man sich zu den Versuchen sauerstofffreies Wasser besonders bereiten. Verf. gewinnt solches durch Berührung des Wassers mit Zink. Letzteres lässt sich besonders reaktionsfähig machen durch Uebergiessen mit Wasser, dem man 1 oder 2 Tropfen Kupfervitriolauflösung zugesetzt hatte; nach $^1/_4$ Stunde lässt man die Flüssigkeit ablaufen und wäscht mit Wasser aus. Derart behandeltes granulirtes Zink füllt man in eine zweifach tubulirte Woulff'sche Flasche von $^1/_2$ l Inhalt. Durch den einen Tubus führt ein Rohr, das mit *a* bezeichnet sei, bis zum Boden des Gefässes, unten mit einem Wattebausch endigend, der Zinkoxydflocken zurückhalten soll; das oben herausragende Rohrende ist mit etwa 10 cm langem Gummischlauch nebst Quetschhahn versehen. Der zweite Tubus trägt mittels doppelt durchbohrten Stopfens zwei kurze Röhren. Die eine, *b*, ragt ein Weniges in die Flasche hinein. Die andere, *c*,

schneidet mit dem Stopfen in der Flasche ab; oben trägt sie ein Stück Gummischlauch mit Glasstäbchenverschluss. — Die Flasche wird mit Wasser gefüllt, das man zunächst mit Leuchtgas sättigt (Rohr *a* an die Gasleitung, *b* an einen Saugapparat). Durch Aufstossen der Flasche auf die flache Hand entfernt man zwischen den Zinkstücken sitzende Gas- und Luftblasen. Man verbindet nun Rohr *b* mit dem Leitungsschlauch des zur Bunte-Bürette gehörenden Wasserbehälters und setzt so die Flasche unter Druck. Durch Lüften des Stopfens *c* lässt man die oben angesammelten Gase entweichen. Nach einigen Stunden wird sich das Wasser in der Flasche sauerstofffrei erweisen: alkalisch gemacht und mit einem Tropfen Manganchlorürlösung versetzt, entsteht in einer Probe des Wassers ein völlig weisser Niederschlag von Manganoxydulhydrat. Man entnimmt das Wasser zum Gebrauch aus Rohr *a*, indem man es durch Lüften des Quetschhahns in den Gummifortsatz und von da in die Bürette, über deren unteres Ende man den Schlauch schiebt, emporsteigen lässt. Das aus dem oberen Reservoir nachfliessende Wasser tritt alsbald mit dem Zink in Berührung; da es von diesem in der freien Bewegung gehemmt ist, gelangt es bei allmählicher Entnahme nicht eher an den Boden der Flasche, bevor es seinen Sauerstoff abgegeben hat. —

Die Sauerstoffbestimmung des Leuchtgases lässt sich mittels der beschriebenen Methode innerhalb weniger Minuten ausführen. Verf. pflegt dieselbe der Gesammtanalyse anzuschliessen und hat in beiläufig 80 Fällen Spuren von Sauerstoff bis etwa 0,55 Vol.-Proc. als Maximum nachgewiesen. Der Versuch ist mit einer besonderen Gasprobe vorzunehmen.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs im Rohgase bedarf es erst der Hinwegnahme des Schwefelwasserstoffs durch Lauge, da dieses Gas bei Gegenwart von Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol eine mehr burgunderrothe Färbung hervorbringt.

2. Jodometrische Bestimmung. In Anlehnung an das vorbeschriebene Verfahren bringt Lubberger[1]) das Gas zur Bestimmung seines Sauerstoffgehaltes innerhalb der Bunte-Bürette mit Alkali und Manganohydrat zusammen, welches zu Manganihydrat oxydirt wird. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Jodkalium kann dann nach der von L. W. Winkler für die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser angegebenen Methode (Bd. I S. 752) die freigemachte, dem Sauerstoff äquivalente Jodmenge titrimetrisch mit Natriumthiosulfat gemessen werden[2]). Die Reaktionen sind dabei die folgenden:

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 695.

[2]) Verf. hatte diesen Weg zur Sauerstoffbestimmung des Leuchtgases bereits 1897 versucht, ohne jedoch zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen: vergl. Journ. f. Gasb. 1897, S. 354.

$$2\,Mn\,SO_4 + 4\,Na\,OH = 2\,Na_2\,SO_4 + 2\,Mn\,(OH)_2,$$
$$2\,Mn\,(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn\,(OH)_3,$$
$$2\,Mn\,(OH)_3 + 6\,HCl = 2\,Mn\,Cl_3 + 6\,H_2O,$$
$$2\,Mn\,Cl_3 + 2\,KJ = 2\,Mn\,Cl_2 + 2\,K\,Cl + 2\,J.$$

Für den Versuch sind die folgenden Flüssigkeiten erforderlich: a) Jodkaliumlösung (10 g Na OH, 35 g Seignettesalz, 8,5 g KJ, gelöst zu 300 ccm); b) Manganlösung (14,5 g $MnSO_4 + 7\,H_2O$, gelöst zu 100 ccm); c) $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung (2,480 g $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$, gelöst zu 1 l; gestellt gegen $^1/_{100}$ N.-Jodlösung); d) sauerstofffreies Wasser (nach der vom Verf. S. 601 gegebenen Vorschrift).

Die Abmessung des Gases in der Bürette, etwa 100 ccm, kann in der gewöhnlichen Weise geschehen. Man saugt nun das Sperrwasser wieder von unten fort und lässt hier 3 ccm der Jodkaliumlösung in die Bürette eintreten; vom Trichteraufsatz aus führt man ferner 1 ccm der Manganlösung ein. Nun wird 10 Minuten lang heftig geschüttelt, so dass die Flüssigkeit bezw. der in derselben suspendirte Manganniederschlag durch die ganze Bürette geschleudert wird. Dann lässt man von unten 1 ccm koncentrirte Salzsäure einsteigen und schwenkt um. Etwaiger Sauerstoffgehalt des Gases wird jetzt schon qualitativ angezeigt durch Gelbfärbung von ausgeschiedenem Jod. In der sauren Flüssigkeit wird weiteres Jod durch Sauerstoff nicht mehr frei gemacht. Man spült den Büretteninhalt vollkommen in ein Becherglas, durch Nachwaschen vom Aufsatztrichter aus, fügt Stärkekleister hinzu und titrirt mit $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung bis zum Verlöschen der Blaufärbung. Von dem Ergebniss der Titration sind 0,3 ccm in Abzug zu bringen für den Inhalt der Hahnkapillare, der bei allen Apparaten ziemlich gleich ist. Es bezeichnet nun jedes ccm Thiosulfat 0,06 ccm Sauerstoff, entsprechend 0,06 Vol.-Proc., wenn man 100 ccm Gas zum Versuch genommen hatte. Druck und Temperatur können bei der Kleinheit der Beträge ausser Acht gelassen werden.

Man kann übrigens das Jod auch in der Bunte-Bürette selbst titriren, wenn deren Theilung Kubikcentimetern entspricht. Zunächst lässt man Wasser bis zum untersten Theilstrich aufsteigen, um von hier aus messen zu können. Dann lässt man gleichfalls von unten $^1/_{100}$ N.-Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der gelben Farbe eintreten und liest die Kubikcentimeterzahl an der Bürettentheilung ab. Die Korrektur wird aber in diesem Falle grösser, weil der Inhalt der unteren Kapillare als Thiosulfat gemessen, jedoch als Wasser in die Bürette eingeführt wurde; sie beträgt jetzt beiläufig 0,6 ccm.

Zur Sauerstoffbestimmung im Rohgas bedarf es auch bei dieser Methode erst der Hinwegnahme des Schwefelwasserstoffs. Es geschieht das am besten durch Jodlösung, die man nach Absaugen des Sperr-

wassers in die Bürette eintreten lässt. Nach einigem Schütteln ist die Oxydation des Schwefelwasserstoffs beendigt. Man saugt die Jodlösung wieder ab und wäscht den Rest vom Aufsatztrichter aus mit möglichst wenig sauerstofffreiem Wasser nach. Dann kann die Sauerstoffbestimmung wie oben vorgenommen werden.

Nach den Beleganalysen sind die auf solche Weise erhaltenen Resultate ebenso genau wie nach der Methode des Verfassers.

c) Kohlensäure. Ausser der volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure in Gasgemischen mittels der zur Gesammtanalyse dienenden Apparaturen kommen noch hauptsächlich zwei Wege in Betracht, deren einer zur genaueren Bestimmung des Kohlensäuregehaltes im Strassengas führt, während der andere die rasche Ermittelung des Gehaltes im Rohgas zum Ziele hat.

1. Titrimetrische Bestimmung im Strassengas. Die gewöhnlichen volumetrischen Methoden gestatten eine genaue Ermittelung des Kohlensäuregehaltes im Gase nicht, insbesondere bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit, wegen der Löslichkeit des Benzoldampfes in Wasser und im Absorptionsmittel; ein Umstand, der das Resultat der Bestimmung von Kohlensäure stets zu hoch, dasjenige von schweren Kohlenwasserstoffen stets zu niedrig ausfallen lässt, wie gelegentlich der speciellen Bestimmungsmethoden der letzteren mehrfach hervorgehoben wurde. Namentlich in Rücksicht auf die Ermittelung des wahren Gehaltes an schweren Kohlenwasserstoffen erscheint daher eine exakte Bestimmung der Kohlensäure, deren genaue Kenntniss ihrerseits ja auch von Interesse ist, oft geboten. Die volumetrische Analyse über Quecksilber kann hier noch nicht das Höchste leisten; auch die geringsten Mengen Lauge als Absorptionsflüssigkeit vermögen namhafte Mengen Benzoldampf zu verschlucken (1 Vol. Wasser absorbirt beiläufig 10 Vol. Benzoldampf).

Auf genauere Weise lässt sich die Kohlensäure titrimetrisch bestimmen, indem man das Gas durch Barytlauge von bekanntem Gehalt hindurchleitet zur Bindung als kohlensaures Baryum; der Ueberschuss an Lauge wird sodann mittels N.-Oxalsäurelösung zurückgemessen. Die Versuchsanordnung ähnelt der S. 593, Fig. 101 skizzirten, indem das der Leitung entnommene Gas durch einen Aspirator *M* gemessen wird. Zwischen Leitung und Aspirator ist eine mit Barytlauge beschickte Absorptionsflasche *i* geschaltet (die übrigen Theile der citirten Versuchsanordnung fallen selbstverständlich fort), entweder der skizzirten Art oder eine sog. Volhard'sche Absorptionsflasche oder endlich eine Peligot'sche Röhre. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet durch Auflösen von etwa 20 g Barythydrat in 1 l Wasser unter Zusatz von etwas Chlorbaryum, um etwaige Spuren von Aetzalkalien umzusetzen,

welche die Titration mittels Oxalsäure stören würden. Von dieser Flüssigkeit werden zum Versuch 100 ccm in die Absorptionsflasche pipettirt und mit Phenolphtaleïnlösung versetzt. Man saugt nun in langsamem Strom 5 bis 6 l Gas durch die Flasche und unterbricht den Gasstrom, wenn in dem Aspirator *M* wieder Atmosphärendruck herrscht, wie bei Beginn des Versuches. Temperatur *t* und Barometerstand *h* sind festzustellen. — Die Zeit des Hindurchleitens konnte benutzt werden zur Ermittelung des Titers der Barytlösung: 25 ccm derselben werden in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht, ohne Verzug mit einem Tropfen Phenolphtaleïn versetzt und rasch mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure titrirt; das Ergebniss wird vervierfacht, um den Säureverbrauch auf 100 ccm Lauge zu erhalten. — In gleicher Weise titrirt man nun den Inhalt der Absorptionsflasche.

Der Minderverbrauch an Oxalsäure gegen die vorige Bestimmung entspricht der vom Baryt gebundenen Kohlensäure, und zwar bezeichnet je 1 ccm der weniger verbrauchten $^1/_{10}$ N.-Oxalsäurelösung 0,0022 g CO_2 oder 1,126 ccm CO_2 bei 0° C. und 760 mm Druck in wassergesättigtem Zustand[1]).

Um das Ergebniss der Kohlensäurebestimmung in Beziehung zu bringen zu dem im Aspirator gemessenen Gasvolumen V, ist letzteres zunächst gleichfalls auf das Normalvolum V_0 bei 0° C. und 760 mm Druck umzurechnen nach der bekannten Formel

$$V_0 = V \frac{h}{760\,(1 + 0{,}003\,665\,t)},$$

wodurch man das Volumen des Gases in wassergesättigtem Zustand erhält. Dasselbe ist noch um den Betrag des gefundenen Kohlensäurevolumens zu vermehren, um die gesammte durch den Apparat geleitete Kohlensäuremenge zu erfahren.

Es wurden z. B. bei einem Versuch im Aspirator 6 l Gas gemessen bei 21° C. und 769 mm Barometerstand. Die Kohlensäure war im Absorptionsgefäss an 100 ccm einer Barytlauge abgegeben worden, deren Titer durch besonderen Versuch zu $4 \times 33{,}1 = 132{,}4$ ccm $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure ermittelt war. Nach der Kohlensäureaufnahme brauchte die Lauge noch 35,7 ccm Oxalsäure bis zur völligen Neutralisation; Minderverbrauch somit 94,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure, entsprechend $94{,}7 \times 1{,}126 = 106{,}6$ ccm CO_2, feucht bei 0° C. und 760 mm Druck. — Das Volumen des im Aspirator aufgefangenen Gases beträgt unter den nämlichen Druck- und Temperaturverhältnissen $6 \frac{769}{760\,(1 + 0{,}003665 \times 21)} = 5{,}636$ l;

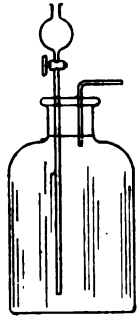
[1]) 1 l CO_2 wiegt trocken bei 0° C. und 760 mm Druck 1,966 g; somit entsprechen 0,0022 g unter den nämlichen Verhältnissen 1,119 ccm CO_2. Da die Tension des Wasserdampfes bei 0° C. 4,57 mm beträgt, so nimmt dieses Volumen durch Sättigung mit Wasserdampf den Raum $1{,}119 \frac{760 + 4{,}57}{760} = 1{,}126$ ccm ein.

das Gesammtvolumen demnach 5636 + 106,6 = 5742,6 ccm, wovon 106,6 ccm CO_2, d. i. 1,857 % CO_2.

Die vorbeschriebene Art der Gasmessung bedingt jedoch einen kleinen Fehler, der darin besteht, dass die Absorptiosflüssigkeit schwere Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzoldampf, zu verschlucken vermag, welches sich der Messung entzieht. Dieser Fehler wird bei der nachfolgenden Bestimmungsmethode vermieden.

Titration in einem abgeschlossenen Gasvolumen. Verfasser bestimmt die Kohlensäure im Leuchtgas, wo es auf die exakte Ermittelung ankommt, durch Abmessen des Gases in einer geräumigen Flasche, Absorption der Kohlensäure innerhalb derselben mittels titrirter Barytlauge und Zurückmessen der nicht verbrauchten Lauge mittels $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure. Eine etwa 2 l fassende Flüssigkeitsflasche wird mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein Knierohr führt, das gegen einen Glasstöpsel leicht ausgewechselt werden kann, während die andere einen Tropftrichter von etwa 50 ccm Inhalt trägt, dessen Abflussröhre bis fast an den Boden der Flasche reicht (Fig. 102). Der Inhalt der Flasche wird mit Wasser austarirt, bei eingestecktem Glasstöpsel (an Stelle der Knieröhre) und unter Füllung der Tropfröhre bis zum Hahn des Trichters. Der Glasstöpsel soll mit der unteren Fläche des Gummistopfens eben abschneiden. Vor dem Versuch giebt man in die Flasche 3 Tropfen Wasser, um sicher zu sein, dass man das Gas in gesättigtem Zustand zur Abmessung bringt. Zur Füllung mit Gas zieht man einen an die Leitung angeschlossenen Gummischlauch mit dem freien Ende über die Einfüllöffnung des Tropftrichters und leitet nun mehrere Minuten lang Gas durch die Flasche, das man aus der Knieröhre zu einem in einiger Entfernung aufgestellten Brenner führen kann. Die Verdrängung der Luft geht rascher von Statten, wenn man die Flasche in umgekehrter Lage in ein Stativ spannt. Zum Schlusse zieht man unter noch fortdauerndem Hindurchleiten von Gas das Kniestück ab und steckt dafür den Glasstöpsel in die Bohrung des Gummistopfens. Sodann dreht man den Hahn des Tropftrichters zu und hebt die Verbindung mit dem Gummischlauch auf. Durch kurzes Lüften des Trichterhahns stellt man innerhalb der Flasche Atmosphärendruck her; dieser, sowie auch die Temperatur des Versuchsraumes sind zu notiren.

Fig. 102.



Man giebt jetzt in den Tropftrichter, aus welchem das Gas auszublasen ist, etwas Phenolphtaleïnlösung und mittels Pipette 50 ccm Barytlauge (20 g Aetzbaryt in 1 l Wasser gelöst) von bekanntem Titer,

die man sofort durch Oeffnen des Hahnes in die Flasche fliessen lässt unter Nachspülen mit Wasser, wobei man darauf zu achten hat, dass die Abflussröhre des Tropftrichters immer gefüllt bleibt. Es lassen sich so bequem gegen 200 ccm Flüssigkeit in die Flasche bringen, da einerseits die Kohlensäure rasch absorbirt wird und so etwa für 100 ccm Platz geschaffen ist, während andererseits bei der Druckhöhe der Wassersäule im Abflussrohr des Tropftrichters das Gas zusammengepresst wird. Man vertheilt nun die Flüssigkeit in der Flasche durch gelegentliches Umschütteln zur Beförderung der Kohlensäure-Absorption; nach 10 Minuten kann die Reaktion als beendet betrachtet werden. Der Trichterhahn wird geöffnet, der Gummistopfen gelüftet und mit Wasser abgespritzt, um anhaftende Barytlauge in die Flasche zurückzubringen, die an den Wänden sitzende Flüssigkeit noch zusammengespült und nun ohne Verzug in der Flasche selbst mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäurelösung titrirt. Es werden auch hier, wie bei der vorbeschriebenen Methode, n ccm Oxalsäure weniger verbraucht als bei der Titration von 50 ccm (bezw. 2×25) Lauge vor dem Versuch. Diese Differenz mal 1,126 giebt die Kohlensäuremenge des Gases in ccm an. Im Uebrigen ist die Ausrechnung des procentischen Gehaltes genau wie bei vorbeschriebenem Verfahren, nur dass man das abgemessene Gasquantum nicht erst um die Menge des absorbirten Bestandtheils zu vermehren hat.

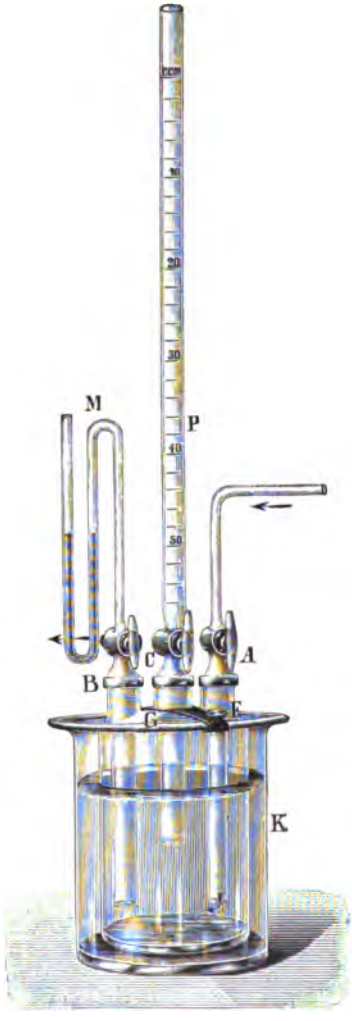
Beispielsweise wurde der Inhalt der Flasche bei vorschriftsmässig aufgesetztem Stopfen ein für allemal zu 2173 ccm ausgemessen. Eine Füllung von Gas bei 17° C. und 762 mm Barometerstand wurde mit 50 ccm Barytlauge zusammengebracht, deren Titer nach einem Vorversuch 61,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure entsprach. Der Flüssigkeitsinhalt der Flasche wurde nach 10 Minuten mit $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure titrirt, und es fand sich noch ein Verbrauch von 28,7 ccm. Der Minderverbrauch ist somit $61{,}3 - 28{,}7 = 32{,}6$ ccm $^1/_{10}$ N.-Oxalsäure, entsprechend $32{,}6 \times 1{,}126 = 36{,}81$ ccm CO_2 bei 0° C. und 760 mm, feucht. — Bei den nämlichen Druck- und Temperaturverhältnissen nimmt das zur Untersuchung genommene Gas ein Volumen von $2173 \frac{762}{760\,(1 + 0{,}003665 \times 17)} =$ 2050 ccm ein; der procentische Kohlensäuregehalt beträgt also $\frac{36{,}81 \cdot 100}{2050} =$ 1,795 % CO_2.

2. Volumetrische Bestimmung nach Rüdorff. Sowohl im Strassengas, hauptsächlich aber im Rohgas wird die Kohlensäure häufig mittels des von Rüdorff[1]) angegebenen Apparates gemessen, nament-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1865, S. 258; Polytechn. Journ., **178**, S. 448: Ber. d. d. chem. Ges., **18**, 130: Cl. Winkler, Industriegase, **2**, 116; Muspratt, Chemie, IV. Aufl., Bd. **8**, 1154.

lich in Rücksicht auf die einfache Hantirung desselben, welche auch dem in Gasanalysen nicht Geübten keine Schwierigkeiten bereitet. Die Anwendung eines grossen Gasvolumens (1 l) gestattet ausserdem genauere Beobachtung der zur Absorption gelangten Volumina, als die gewöhnlichen Methoden der technischen Gasanalyse, bei welchen nur 100 ccm Gas in Untersuchung genommen zu werden pflegen.

Fig. 103.



Das dem beistehend abgebildeten Apparat, Fig. 103, zu Grunde liegende Princip beruht darauf, dass in der Flasche *G* von bekanntem Inhalt das zu untersuchende Gas unter Atmosphärendruck abgesperrt wird, während man die Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt; diese lässt man aus der aufgesetzten Bürette *P* in solcher Menge in die Flasche fliessen, dass der verschwundene Raum durch die Flüssigkeit wieder ersetzt wird, d. h. dass der Druck in der Flasche sich nicht ändert. Das in der Bürette gemessene Flüssigkeitsquantum giebt also das Volumen der absorbirten Kohlensäure an.

Bei dem ganz aus Glas gefertigten Apparat trägt die Absorptionsflasche *G* drei Hälse mit der Gaszuführung *A*, der Bürette *P* und der Ableitung *B*, welche Theile in die Hälse eingeschliffen und herausnehmbar sind. *A* und *P* sind mit einfachem Glashahn versehen, *B* mit Schwanzhahn, dessen Querbohrung eine Kommunikation des Flascheninhalts mit dem Wassermanometer *M* gestattet, während die Winkelbohrung nach aussen führt und entweder das Manometer, oder, bei 180° Drehung, die Flasche mit der Aussenluft in Verbindung setzt. Die Flasche *G* kann mittels Klemmfeder *F* in ein grösseres Gefäss *K* gespannt werden, das zur Einhaltung gleichmässiger Temperatur mit Wasser gefüllt wird. Wo es sich um die Untersuchung von Rohgas handelt, muss erst Schwefelwasserstoff und Ammoniak, von welchen ersteres Gas

vollkommen, das letztere grossentheils gleichfalls zur Absorption gelangen würden, entfernt werden; es geschieht dies am besten durch Waschen des Gases mit schwach essigsaurer Auflösung von Bleiacetat, die sich in zwei Absorptionsflaschen vorgelegt findet. Füllung des Apparates mit Gas erfolgt, nachdem alle Schlüsse mit Talg gedichtet sind, durch Einleitung bei *A*, während die Luft durch Schwanzhahn bei *B* nach aussen gedrängt wird. Hahn *C* ist vorerst geschlossen. Nach etwa 10 Minuten dauerndem Hindurchleiten wird zunächst der Schwanzhahn um 180° gedreht, so dass jetzt das Manometer mit der Aussenluft kommunicirt. Sodann wird auch Hahn *A* geschlossen und die Verbindung mit der Gasleitung unterbrochen. Bringt man jetzt den Schwanzhahn *B* in die auf der Zeichnung gegebene Stellung, so wird das mit Wasser gefüllte Manometer *M* einen in der Flasche noch vorhandenen Ueberdruck anzeigen; man beseitigt diesen durch rasches Umdrehen des Hahnes, wobei der Gasüberschuss nach aussen entweichen kann; man lüftet so oft, bis das Manometer bei senkrechter Stellung des Hahnschlüssels wieder Atmosphärendruck anzeigt. Der Wasserstand in den beiden Rohrschenkeln darf sich auch bei längerer Beobachtung nicht ändern. Nun lässt man aus der, in $^1/_5$ ccm getheilten und bis zur Nullmarke gefüllten Bürette durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes Kalilauge in die Flasche fliessen, wobei man das Manometer stets im Auge hat. Anfangs wird dasselbe Druckvermehrung anzeigen, die jedoch rasch verschwindet, indem die Kohlensäure des Gases verschluckt wird. Man lässt die Lauge in dem Maasse zufliessen, als die Absorption voranschreitet, so dass sich der Stand im Manometer nicht wesentlich ändert. Gegen Schluss wartet man einige Minuten, bis keine weitere Volumen- bezw. Druckabnahme mehr stattfindet; man kann auch die Absorption beschleunigen durch vorsichtiges Schwenken der Flasche, die man zu diesem Zwecke an den beiden äusseren Hälsen anfasst und aus dem Kühlgefäss herausnimmt. Ist die Reaktion beendet, so lässt man noch ebensoviel Flüssigkeit aus der Bürette in die Flasche fliessen, dass Atmosphärendruck wiederhergestellt ist. Man liest ab und bezieht das Ergebniss der verbrauchten ccm Flüssigkeit auf den Gasinhalt der Flasche, wodurch man den Kohlensäuregehalt erfährt.

Es werden Apparate geliefert von genau 1130 ccm Flascheninhalt, mit einer Tabelle, aus welcher die den verbrauchten ccm Kalilauge entsprechenden Kohlensäuregehalte in Vol.-Proc. direkt abgelesen werden können (1 ccm Flüssigkeit = 0,0885 % CO_2). Es bedeuten hier z. B. 18 ccm verbrauchte Lauge 1,593 % Kohlensäure. — Der Apparat ist noch mannigfacher Anwendung zur technischen Gasuntersuchung fähig.

d) Schwefelwasserstoff. Im Strassengas soll Schwefelwasserstoff, dessen vollkommene Entfernung aus dem Rohgas mittels Reinigungs-

masse keine Schwierigkeiten macht, nicht vorkommen. Bezüglich der Spuren, in welchen es dennoch gelegentlich auftritt, begnügt man sich in der Regel mit dem qualitativen Nachweis; im Uebrigen bestimmt man nur die Gesammtmenge des Schwefels, der namentlich in organischer Bindung (Schwefelkohlenstoff etc.) vorkommt, nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren. In besonderen Fällen kann seine Menge gewichtsanalytisch festgestellt werden. — Häufiger erfolgt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes im Rohgas, in welchem es zu 1 bis 3 Vol.-Proc. vorkommt, und zwar entweder gleichfalls nach gewichtsanalytischen Methoden, oder häufiger auf titrimetrischem Wege.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung mittels Kupfervitriolbimsstein nach Fresenius[1]). Zur Herstellung des Absorptionsmittels werden 60 g erbsengrosse Bimssteinstücke mit einer Auflösung von etwa 30 g Kupfervitriol unter Umrühren in einer Schale zur Trockne verdampft und dann vier Stunden bei 150° erhitzt. Mit diesem Material wird eine U-Röhre zu $^5/_6$ beschickt, das Ausgangsende als letztes $^1/_6$ jedoch mit Chlorcalcium. — Zur Untersuchung leitet man das Gas behufs vollständiger Trocknung erst durch einen mit Chlorcalcium beschickten Trockenthurm und sodann durch die vorher tarirte U-Röhre, in welcher der Schwefelwasserstoff von dem Kupfervitriolbimsstein vollkommen zurückgehalten wird. Messung des Gases erfolgt hinter der Absorptionsröhre mittels einer Gasuhr. Nach Hindurchleiten einer grösseren Gasmenge — bei Strassengas mindestens 1 cbm — wird das in der Röhre enthaltene Gas durch trockene Luft verdrängt. Sodann stellt man die Gewichtszunahme fest, welche direkt die absorbirte Menge Schwefelwasserstoff bezeichnet. Es entspricht 1 g desselben 660,6 ccm H_2S bei 0° und 760 mm Druck in wassergesättigtem Zustand.

Bei Untersuchung von Rohgas dürfte dieses Verfahren nur dann befriedigende Resultate liefern, wenn man durch Vorlage eines grossen, mit Watte vollgepfropften Trockenthurmes den Theer vollkommen zurückhält und durch eine weitere, mit feuchter, glasiger Phosphorsäure beschickte Absorptionsflasche jede Spur von Ammoniak. Dann erst hätte die Vorrichtung zur Gastrocknung, die U-Röhre mit Kupfervitriolbimsstein und der Gasmesser zu folgen.

2. Bestimmung als Schwefelsilber. Geeigneter für gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs auch im Rohgas erweist sich die Abscheidung dieses Bestandtheiles als Schwefelsilber durch Waschen des Gases mit Silbernitratlösung. Diese wird, um die gleichzeitige Ausscheidung von Cyansilber zu verhindern, in der Absorptionsflasche schwach ammoniakalisch gemacht, wodurch allerdings auch

[1]) Quantitative Analyse, VI, **1**, 505.

Acetylensilber zur Fällung gelangt, das man jedoch nachher leicht beseitigen kann. Den Anfang der Apparatur bildet eine Röhre mit Watte, um die Hauptmenge des Theeres zurückzuhalten; dann folgt die mit Silberlösung beschickte Absorptionsflasche, dann eine etwas Schwefelsäure enthaltende Flasche, um Ammoniakdämpfe zurückzuhalten, welche der Gasuhr schaden könnten, dann die letztere selbst. Uebrigens genügt bei Untersuchung von Rohgas vor den Wäschern, woselbst noch 2 bis 3 Vol.-Proc. H_2S anzutreffen sind, ein etwa 5 l fassender Aspirator nach Art des S. 593, Fig. 101 skizzirten, und ist dann die Beseitigung der Ammoniakdämpfe nicht mehr unbedingt nöthig, jedoch empfehlenswerth wegen der Tension, welche sie ausüben. Hinsichtlich der anzuwendenden Menge Silbernitrat ist zu bemerken, dass 1 l Gas mit 3 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff etwa 0,5 g Silbernitrat zu sättigen vermag; man wird also bei Anwendung von 5 l Rohgas mindestens 1 g Silbernitrat vorzulegen haben. Mit 2 g wird man jedoch auf alle Fälle sicher gehen. — Das Hindurchleiten der kleinen Gasmenge von 3 l kann nicht langsam genug geschehen, wenn man eine einigermaassen dem Durchschnitt entsprechende Probe in Untersuchung nehmen will, da der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases während einer Destillationsperiode fortwährend wechselt. Man regele den Abfluss des Aspirators so, dass die Sperrflüssigkeit nur tropfenweise in die Messflasche rinnt.

Nach Feststellung des durch den Apparat geleiteten Gasquantums wird der Niederschlag aus der Absorptionsflasche auf ein Filter gebracht und zunächst mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Silberreaktion mehr ergiebt. Sodann übergiesst man denselben mit verdünnter Salzsäure, um das im Niederschlag enthaltene Acetylensilber in Chlorsilber zu verwandeln, wobei man, um Verluste durch das rasch entweichende Acetylen zu verhindern, den Trichter mit einem Uhrglas bedeckt hält. Dann wird der Rückstand mit Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, um das entstandene Chlorsilber zu entfernen[1]). Es hinterbleibt nur noch Schwefelsilber, das im Rose'schen Tiegel durch Wasserstoff zu metallischem Silber reducirt wird.

1 g Ag = 0,1578 g H_2S = 104,2 ccm H_2S (0° C., 760 mm, feucht).

Für volumprocentische Angaben wird noch erforderlich, das im Aspirator gemessene Gas von dem beobachteten Druck und der Temperatur auf das Normalvolumen (feucht) zu reduciren und um die Menge des gefundenen Volumens Schwefelwasserstoff zu vermehren. Doch wird das ursprüng-

[1]) Diese ammoniakalische Chlorsilberlösung kann, wenn man sie gesondert auffängt, zur Bestimmung des Acetylens im Leuchtgase benutzt werden: Ausfällen des Chlorsilbers mit Salpetersäure, Wägen des Niederschlages; 1 g AgCl entspricht dann 0,09068 g oder 78,50 ccm Acetylen (0°, 760 mm, feucht).

liche Volumen des hindurchgeleiteten Rohgases hierdurch noch nicht genügend ausgedrückt, da auch Ammoniak und Cyan zur Absorption gelangten. Man begnügt sich bei Rohgasuntersuchungen auch häufig mit Angabe der Gewichtsmenge des Schwefelwasserstoffes, berechnet auf 100 cbm des direkt beobachteten Gasrestes.

3. Titrimetrische Bestimmung nach Bunte[1]). Wohl am häufigsten wird der Schwefelwasserstoff im Rohgas durch Titration mittels Jod mit Hülfe der Bunte'schen Gasbürette bestimmt, in welcher man das Rohgas abmisst und hierdurch sogleich dem wahren Volumen nach feststellt. Zu den Versuchen dient eine Lösung von 1,134 g Jod im Liter, von welcher 1 ccm gerade 0,1 ccm Schwefelwasserstoff (Normalvolumen) entspricht. Es werden, die Kenntniss der Bunte-Bürette vorausgesetzt (s. S. 561), 100 ccm Gas zur Abmessung gebracht und sofort das Sperrwasser bis zur unteren Marke (— 10) mittels der Nutschflasche abgezogen. Sodann lässt man aus einem Schälchen von der Jodlösung nach und nach kleine Portionen von unten in die Bürette eintreten. Beim Umschütteln und besonders zu Anfang wird die Jodlösung rasch entfärbt und milchig von ausgeschiedenem Schwefel ($H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$); der geringste Ueberschuss macht sich durch Gelbfärbung des Büretteninhaltes kenntlich, und bedarf es bei einiger Uebung eines anderen Indikators zur Bezeichnung der Endreaktion nicht. Wo jedoch ein solcher erwünscht, kann man vor Zusatz der Jodlösung dünnen, mit einigen Tropfen doppeltkohlensaurem Natron versetzten Stärkekleister in die Bürette einführen an Stelle des Sperrwassers bis zur untersten Marke.

Die verbrauchten ccm Jodlösung werden direkt an der Gasbürette abgelesen. Eine kleine Korrektur ist in Abzug zu bringen für den Inhalt der Hahnkapillare, da diese vor dem Versuch mit Wasser gefüllt war; sie ist für die Bürette ein für allemal festzustellen und beträgt beiläufig 0,3 ccm. Sofern mehr Titrirflüssigkeit erforderlich wird, als von der Bürette eingesogen werden kann (also etwa mehr als 10 ccm), saugt man die bereits verbrauchte und eben entfärbte Flüssigkeit, nachdem man ihren Stand in der Bürette notirt hat, wieder bis zur unteren Marke ab und kann nun mit weiterem Zusatz von Jodlösung fortfahren. Oder man verwendet bei zu erwartendem hohen Jodverbrauch von vornherein nur 50 ccm Gas, in welchem Falle man natürlich die verbrauchten ccm Jodlösung für die Berechnung des Schwefelwasserstoffgehalts zu verdoppeln hat.

Es bezeichnet z. B. nach Vorstehendem die Einführung von 8,5 ccm Jodlösung in die Bürette, abzüglich der Korrektion von 0,3, einen

[1]) Journ. f. Gasbel. 1888, S. 399; vergl. auch Behrend u. Kast, ibid., 1889, S. 159.

Schwefelwasserstoffgehalt von 0,82 Vol.-Proc. Druck, Temperatur und Tension des Wasserdampfes sind hier nicht berücksichtigt. Wo man für technische Bestimmungen davon Abstand nehmen will, dürfte es sich aber empfehlen, die gemessene Menge des Schwefelwasserstoffs wenigstens auf eine mittlere Temperatur (15° C.) und wassergesättigten Zustand zu beziehen, anstatt auf 0° trocken; in welchem Falle die Titrirflüssigkeit durch Auflösen von 1,055 g Jod auf 1 l herzustellen ist, damit 1 ccm derselben 0,1 ccm Schwefelwasserstoff bei 15° C. und 760 mm Druck, feucht gemessen, bezeichnet[1]).

Die Methode liefert bei Beobachtung von Druck und Temperaturverhältnissen nach den Beleganalysen mit gewichtsanalytischen Bestimmungen auf etwa 0,04 Vol.-Proc. übereinstimmende Ergebnisse.

Das Verfahren eignet sich besonders zur häufigen Probenahme etwa während einer Destillationsperiode, um das Auftreten von Schwefelwasserstoff in einzelnen Zeitabschnitten verfolgen zu können. Behrend und Kast[2]) haben z. B. auf solche Weise eine allmählige Abnahme des Schwefelwasserstoffgehalts im Rohgas bei 4stündiger Destillationsdauer bei einer Saarkohle von 1,19 bis 0,24 Vol.-Proc., bei einer Böhmischen Braunkohle von 3,75 bis 0,43 Vol.-Proc. beobachtet. —

Die von einigen Autoren befürwortete Schwefelwasserstoffbestimmung durch Passirenlassen des Gasstromes durch eine mit titrirter Jodlösung beschickte Absorptionsflasche und nachherige Messung des Gases führt nach Beobachtungen des Verfassers zu gänzlich irrigen Resultaten, weil starke Verflüchtigung von Jod aus der Lösung stattfindet[3]).

e) Organische Schwefelverbindungen. Ausser Schwefelwasserstoff kommen im Leuchtgase noch organische Schwefelverbindungen vor, welche sich bei den vorbeschriebenen Methoden der Bestimmung entziehen, deren Kenntniss aber von einigem Interesse erscheint im Hinblick auf ihr Auftreten im Strassengas, da sie durch die gewöhnliche Eisenoxydreinigung nicht zurückgehalten werden. Als solche Bestandtheile sind nachgewiesen: Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, Rhodanwasserstoff, Merkaptan und Thiophen.

1. Zum qualitativen Nachweis organischer schwefelhal-

---

[1]) 1,134 g J entsprechen 100 ccm H_2S bei 0°, 760 mm, trocken, oder $100 \frac{(273+15)(760+14,4)}{273 \cdot 760}$ bei 15° C., 760 mm, feucht; somit entsprechen 100 ccm H_2S in diesem Zustand $\frac{273 \cdot 760}{(273+15)(760+14,4)} \times 1{,}134 = 1{,}055$ g J.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1889, S. 159.

[3]) Dies lässt sich nach Bd. I, S. 386 vollständig dadurch vermeiden, dass man hinter der Jodvorlage noch eine solche mit gemessenem Natriumthiosulfat einschaltet, welche das verflüchtigte Jod zurückhält. G. L.

tiger Gase kann man sich nach Ilosvay de Ilosva[1]) bequem einer im Bunsenbrenner zurückgeschlagenen Flamme bedienen, bei deren niedriger Temperatur (355 bis 360°) eine Umlagerung des Schwefels zu Gunsten von Schwefelwasserstoffbildung stattfindet. Mittels Bleiacetat getränktes Papier wird daher über einem solchen Brenner schon innerhalb einer Minute gefärbt, während es zum Nachweis von Schwefelwasserstoff im ursprünglichen Strassengas bedeutend längere Zeit bedarf, sofern dasselbe überhaupt damit verunreinigt ist.

2. Schwefelkohlenstoff bildet weitaus die Hauptmenge der organischen Schwefelverbindungen im Leuchtgas, so dass man oft den gesammten Schwefelgehalt desselben kurzweg als Schwefelkohlenstoff zum Ausdruck bringt.

Der qualitative Nachweis gelingt nach Vogel[2]) leicht, wenn man das über Chlorcalcium getrocknete Leuchtgas durch eine Auflösung von Aetzkali in absolutem Alkohol hindurchleitet behufs Bildung von äthylxanthogensaurem Kali:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS{<}^{O\,.\,C_2H_5}_{SK} + H_2O.$$

Man destillirt den Alkohol ab, macht mit Essigsäure schwach sauer und fügt etwas Kupfervitriollösung hinzu. Es entsteht bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff eine gelbe Fällung von xanthogensaurem Kupfer.

Noch empfindlicheren Nachweis (auch für qualitative Probe) gestattet die quantitative Bestimmung nach A. W. Hofmann[3]). Die Methode beruht auf der Bildung eines wägbaren Additionsproduktes bei der Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Triäthylphosphin. Letzteres wird in ätherischer Auflösung auf Natronlauge gegossen, die sich in drei Waschflaschen vertheilt findet. Das Gas ist mehrere Stunden hindurchzuleiten; es wird hinter dem Apparat mittels einer Gasuhr gemessen. Gegenwart von Schwefelkohlenstoff wird alsbald durch rosarothe Färbung der ätherischen Lösung in der ersten Flasche angezeigt; nicht lange danach beginnen sich Krystalle des Additionsproduktes auszuscheiden. Sobald auch der Inhalt der dritten Flasche sich zu röthen beginnt, sind die beiden ersten in ihrer Wirkung als erschöpft zu betrachten; der Versuch ist abzubrechen. Die Krystallisation wird auf einem tarirten Filter gesammelt, im Vakuum getrocknet; die Gewichtszunahme wird festgestellt. Es entspricht 1 g der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$ = 0,392 g Schwefelkohlenstoff.

3. Kohlenoxysulfid wird nach York Schwartz[4]) indirekt er-

[1]) Bull. soc. chim. 1890, 714; nach Chem. Ztg. Rep.
[2]) Ann. Chem. 1853, S. 369.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1732.
[4]) Chem.-Ztg. 1888, 1018.

mittelt, indem man zunächst den Schwefelwasserstoff des Gases in titrirter Jodlösung bestimmt, durch welche das Gas in grösserer Menge unter gleichzeitiger Messung geleitet wird. Sodann wird die Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt, wobei sich die Reaktion vollzieht:

$$COS + 2\,KOH = H_2S + K_2CO_3.$$

Nach einigen Minuten säuert man an und bestimmt nun den dem Kohlenoxysulfid entsprechenden Schwefelwasserstoff mit der nämlichen Jodlösung.

f) Gesammtschwefel im Strassengas. Die Bestimmung einzelner schwefelhaltiger Bestandtheile des Gases wird nur ausnahmsweise vorgenommen; sie hat mehr theoretischen Werth und würde für regelmässige Kontrole des Gases zu weitläufig sein. Zudem kennt man auch nicht für jeden dieser Bestandtheile quantitative Bestimmungsmethoden. Von um so grösserem Interesse ist die Kenntniss des gesammten Schwefelgehaltes im Leuchtgas; sei es, dass dieser aus Spuren von Schwefelwasserstoff, sei es, dass er aus den organischen Verbindungen herrührt. Bei der Verbrennung des Leuchtgases gelangt der gesammte Schwefel in Form von schwefliger Säure bezw. Schwefelsäure in die Luft, welche er in hygienischer Beziehung in verhältnissmässig höherem Grade zu verschlechtern vermag, als etwa gleichzeitig gebildete Verbrennungskohlensäure. Der Gegenwart dieser Oxydationsprodukte des Schwefels ist mit grosser Wahrscheinlichkeit auch die nachtheilige Wirkung der Gasflamme auf Zimmerpflanzen zuzuschreiben. Ausserdem vermag die schweflige Säure durch ihre bleichende Wirkung empfindlichen Farben von Tapeten, Gespinnsten, Bildern u. s. f. nachtheilig zu werden; endlich befördert die mit Wasserdampf auf Eisengegenständen niedergeschlagene Schwefelsäure das Rosten derselben ungemein, während Geräthe aus Nickel, Messing etc. rasch erblinden. Diese Nachtheile des Schwefelgehalts im Gase haben beispielsweise in England dazu geführt, einen bestimmten Gehalt als die höchst zulässige Grenze vorzuschreiben; so gestatten die Londoner Behörden als Höchstgehalt nur 0,4577 g Schwefel im Kubikmeter Strassengas, entsprechend 0,54 g Schwefelkohlenstoff (dem Hauptantheil der schwefelhaltigen Bestandtheile im Leuchtgas). Diese Maassnahme hat in jenem Lande zur Reinigung des Gases mit Kalk geführt, welcher den Schwefelkohlenstoff (neben Schwefelwasserstoff und Kohlensäure) bindet[1]), unter Verzicht auf die viel billigere und sonst rationellere Eisenoxydreinigung des Kontinents. Nichtsdestoweniger sind im Londoner Leuchtgas bis 2,26 g Schwefelkohlenstoff nachgewiesen worden[2]).

[1]) a) $CaO + H_2S = CaS + H_2O$;
b) $CaS + CS_2 = CS_2Ca$.

[2]) Pfeiffer, Das Gas, S. 35.

Drehschmidt hat die älteren Methoden der Bestimmung des Gesammtschwefels, insbesondere die in England üblichen, ausführlich beschrieben in Post's chem.-techn. Analyse (vergl. die Originalquellen in der Fussnote[1]).

Am empfehlenswerthesten ist eine von Drehschmidt[2]) in Anlehnung an Evans (l. c.) ausgearbeitete Bestimmungsmethode. Dieselbe beruht auf der Verbrennung einer mittels Gasuhr zu messenden Gasmenge aus einem Brenner in geschlossenem Raum, welchem von etwaigem Schwefelgehalt befreite Luft zugeführt wird, während die Verbrennungsprodukte durch Waschflaschen mit Absorptionsflüssigkeit hindurchgesaugt werden, in welcher dann der aufgenommene Schwefel als Schwefelsäure bestimmt wird.

Zur Ausführung des Versuches dient die Fig. 104 (Böckmann, II. Aufl.) gegebene Apparatur[3]).

Das zu untersuchende Gas wird in einem mit Mikrometerhahn versehenen Experimentirgasmesser gemessen und durch ein Glasrohr nach dem in Gehäuse *A* befindlichen Bunsenbrenner geleitet. Dieser trägt oben, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, eine Kappe aus Drahtnetz und hat behufs Regulirung seiner Luftzuführungsöffnungen eine verschiebbare Brennerhülse, welche so gestellt wird, dass die Flamme eben entleuchtet ist. Das Gaszuführungsrohr *a* des Brenners geht durch die Wand des cylindrischen Blechgehäuses hindurch, ist darin festgelöthet und mit dem vom Gasmesser kommenden Glasrohre durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbunden, damit noch eine gewisse Beweglichkeit des Apparates vorhanden ist. Das Gehäuse *A* besteht aus zwei in einander passenden Theilen. Der obere Theil wird auf den unteren gesetzt und mit ihm durch konischen Schluss gedichtet. In den unteren Theil münden noch die Oeffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres *b*, durch welches die Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den unteren seitlichen Tubus in den mit Bimssteinstücken gefüllten Cylinder *B*, wird durch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge oder alkalische Bleilösung von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen befreit und dann durch einen Gummischlauch nach *A* weiter geleitet. Der Deckel des oberen Theils von *A* hat eine kreisrunde Oeffnung, durch welche die Brennerröhre einige

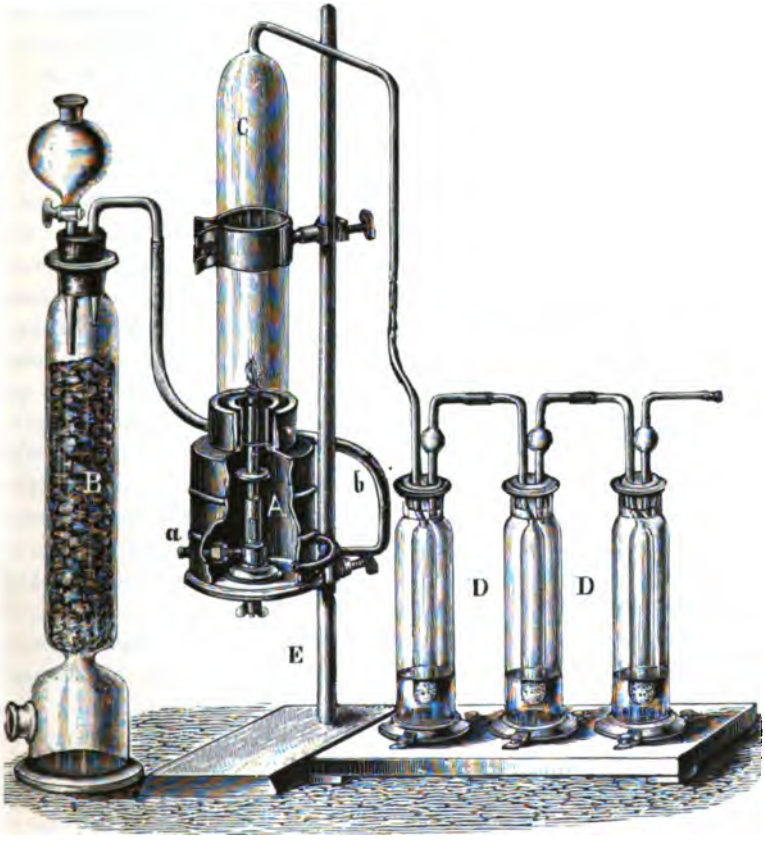
[1]) Valentin-Tieftrunk's Methode: Cl. Winkler, Industriegase, II, 205; King's Treatise of Coal-Gas, II, 264; Methoden von Letheby: Chem. News 1863, 73; Evans: Schilling, Steinkohlengasbel.; Fairley: Journ. of Gasl. 1886, 1153; Vernon-Harcourt: Journ. of Gasl. 1876, 883.

[2]) Chem.-Ztg. 1888, S. 614.

[3]) Zu beziehen von R. Muencke, Berlin NW., Preis 65 M.

Centimeter hoch hindurchragt, und trägt eine Vorrichtung mit Quecksilberverschluss für den Glascylinder *C*. Letzterer ist 5 cm weit und 32 cm lang und wird von einem breiten, ringförmigen, an einer Seite offenen Messingbande gehalten, welches durch eine Schraubvorrichtung fest zusammengezogen und mittels verschiebbarer Muffe an dem Stative *E* festgestellt werden kann. Von *C* führt ein oben angeschmolzenes,

Fig. 104.



U-förmig gebogenes Rohr abwärts, und ist dasselbe durch Glasschliff mit einem in den Absorptionscylinder *D* mündenden Rohre verbunden. Letzteres geht durch den in den Hals von *D* eingeschliffenen Glasstopfen hindurch und erweitert sich zu einem unten geschlossenen Cylinder, in welchen am Ende eine Reihe kleiner Löcher gebohrt sind. Durch diese Durchbohrungen wird eine sehr grosse Vertheilung des Gas-

stromes und eine energische Absorption der Schweflig- resp. Schwefelsäure erzielt. Ein auf dem Glasstopfen sitzendes Kugelrohr führt zu einem zweiten, ähnlichen Absorptionscylinder, welchem noch ein dritter angeschlossen ist. Die Verbindungsrohre der drei Cylinder sind gleich hoch, stehen dicht vor einander und sind durch übergeschobene, mit etwas Glycerin benetzte, kurze Gummischläuche mit einander verbunden. Von dem letzten Absorptionscylinder führt ein Gummischlauch zu einer Wasserstrahlpumpe. Die drei Cylinder werden mittels je dreier Flügelschrauben auf einem Brette befestigt. Als Absorptionsflüssigkeit werden in jedem Cylinder 20 ccm einer 5 %-igen Lösung von Kaliumkarbonat verwendet, welchem man in den beiden ersten Cylindern noch einige Tropfen Brom hinzufügt, damit vorhandene Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydirt werde.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man die drei Absorptionscylinder in der angegebenen Weise, befestigt sie etwas locker auf dem Brette und senkt die schon vorher verbundenen inneren Cylinder hinein. Man stellt das Stativ *E* so auf, dass die Glasrohrverbindung zwischen *A* und dem Experimentirgasmesser passt, steckt *C* durch das gelockerte, noch drehbare Messingband hindurch, so dass nach Verrückung des Brettes mit den drei Cylindern das emporstehende Einmündungsrohr des ersten Cylinders in den Glasschliff des Ableitungsrohres von *C* passt, und schraubt das Messingband unverrückbar fest, verbindet hierauf das auf dem Tische stehende Gehäuse *A* mit dem Gasmesser und dem Waschcylinder *B*, zündet die Flamme an, stellt sie auf einen stündlichen Konsum von 25 bis 30 Liter ein und setzt die Wasserstrahlpumpe in Thätigkeit. Ist der Zeiger des Gasmessers an einer vorgemerkten Stelle angekommen, so hebt man *A* hoch, so dass *C* in die mit Quecksilber gefüllte Rinne eintaucht, und schiebt einen tellerförmigen Träger unter, welcher an dem Stative *E* befestigt wird. Da die Luftpumpe auf die Flamme saugend wirkt, so muss letztere später noch etwas regulirt werden. Ob genug Verbrennungsluft in *A* hineingesaugt wird, erkennt man an den scharfen Kontouren, welche die Flamme in diesem Falle zeigt. Temperatur des gemessenen Leuchtgases ist durch ein dicht beim Gasmesser aufgehängtes Thermometer zu bestimmen; ausserdem der Barometerstand. Zu einer genauen Schwefelbestimmung sind 50 Liter Gas ausreichend. — Nach Beendigung des Versuches werden die einzelnen Theile des Apparates von einander getrennt, indem man zuerst *A* senkt, dann *C* nach Lockerung des Halters hebt und die Absorptionscylinder vom Brette losschraubt. *C* und die Cylinder *D* werden in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit verdünnter, heisser Baryumchloridlösung versetzt. Die gefundene Schwefelmenge wird auf

100 cbm Gas von 15° C. und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Hat man 50 Liter Gas zur Bestimmung verwendet und bezeichnet t die Temperatur des Gases, 12,7 die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur, h den Barometerstand, p das Gewicht des Baryumsulfates, so beträgt die Gewichtsmenge des Schwefels S in 100 cbm Gas:

$$S = 2000 \cdot p \cdot 0{,}1375 \cdot \frac{747{,}3}{288} \cdot \frac{273 + t}{h - 12{,}7} = p \cdot 713{,}6 \cdot \frac{273 + t}{h - 12{,}7}.$$

g) Ammoniak. Bei der trockenen Destillation der Steinkohle geht der Stickstoff derselben zu einem Bruchtheil — beiläufig $^1/_4$ — in der Form von Ammoniak in das Gas über. Nach Versuchen von Lewis F. Wright, Beckton[1]), wurden aus einer Gaskohle mit 1,28 % Stickstoff bei wechselnden Destillationstemperaturen im Mittel 0,34 % Ammoniak (bezogen auf das Kohlengewicht) entbunden, wobei die Höhe der Destillationstemperatur, sofern diese innerhalb der praktisch zulässigen Grenzen sich bewegte, auf die Ammoniakausbeute ohne Einfluss schien. Die Verwendung des Gases zu Leucht- und Heizzwecken erheischt die vollständige Entfernung des Ammoniaks, das zu den verunreinigenden Bestandtheilen zu rechnen ist; gleichzeitig schliesst seine Abscheidung aus dem Rohgase der Leuchtgasfabrikation, wie auch in neuerer Zeit der Kokereien die Gewinnung eines sehr werthvollen Nebenproduktes in sich (s. „Gaswasser", Salmiakgeist und Ammoniumsalze).

Demgemäss kommt der Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Rohgas die Bedeutung zu, einmal das Ausbringen aus dem Kohlengewicht kennen zu lernen, und dann in viel höherem Grade noch die mit der Zurückhaltung des Ammoniaks belasteten Apparate — insbesondere Scrubber bezw. Wäscher — auf ihre Wirksamkeit zu kontroliren. Man pflegt den Ammoniakgehalt stets in Grammen, bezogen auf 100 cbm gereinigtes Gas, auszudrücken. Es finden sich z. B. im Gase

in der Vorlage	412,3 g	NH_3
vor den Scrubb.	375,2 -	-
nach - -	1,0 -	-
- dem Reiniger	Spur.	

Die vom Scrubber bewirkte Absorption betrug also im vorliegenden Falle $\left(\frac{375{,}2 - 1{,}0}{375{,}2}\right) 100 = 99{,}7\,\%$. Bei normalem Betrieb, d. h. bei richtiger Funktionirung der Scrubber, wird die Ammoniakabsorption stets nahezu eine vollkommene sein. Sie kann indessen leicht herab-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1888, S. 273.

sinken auf 90, ja selbst 80 %, wenn Störungen verschiedener Art eintreten: so bei Ueberlastung der Apparate durch periodisch gesteigerte Gasproduktion[1]), bei ungenügender Kühlung des Gases, bei schlecht vertheilter Berieselung (Waschung) der Scrubber, durch abnorme Steigerung der Temperatur des Waschwassers im Sommer oder durch mechanische Störungen im Wäscherbetrieb. Andererseits wird man danach zu trachten haben, dass keine unnöthig reichliche Waschung des Gases stattfindet; einmal, um zu starker Verdünnung des Gaswassers vorzubeugen, welche dessen weitere Verarbeitung unökonomisch gestaltet: sodann um die in Wasser leicht löslichen lichtgebenden Bestandtheile des Gases, insbesondere Benzoldampf, nicht ganz auszuwaschen. Feststellung der Gaswasserstärke hat also mit der Kontrole der Scrubberthätigkeit durch Bestimmung der Ammoniakabsorption stets Hand in Hand zu gehen; ausserdem wird man die Temperatur des Waschwassers sowie der Kondensatoren, und wenn möglich die Grösse der stündlichen Gasproduktion zu notiren haben.

Im Strassengas soll das Ammoniak nur noch höchstens spurenweise vorhanden sein; es dürfte in der That selten vorkommen, dass es daselbst einen Gehalt von 0,5 g in 100 cbm überschreitet. Immerhin verlohnt sich die gelegentliche Kontrole, da die Anwesenheit von Ammoniak im Leuchtgas in hygienischer Beziehung nicht ganz unbedenklich erscheint. Bei grösserem Gehalt im Gase bedingt es, sofern dieses mit russender Flamme brennt, die Bildung kleiner Mengen von Cyanwasserstoff[2]). Ausserdem bildet es bei der Verbrennung Spuren von salpetriger Säure und Stickstoffoxyd, welch' erstere den eigenartigen Geruch der offenen Gasflammen zu bedingen scheint, wenn solche längere Zeit in einem geschlossenen Raume brennen, während das letztere infolge seiner oxydirenden Eigenschaften Metalle stark anzugreifen vermag[3]). Endlich ist von Drehschmidt[4]) darauf hingewiesen worden, dass stark ammoniakhaltiges Gas die Zerstörung der Gasmesser begünstigt, und ferner von Vogel[5]), dass solches Gas bei Verwendung für Heiz- und Trockenapparate in Zeugdruckereien und Färbereien empfindliche Farben schädigen kann.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Rohgas wie im Strassengas

[1]) Einen merkbaren Einfluss übt auch der steigende Ammoniakgehalt im Rohgase, der nach den Erfahrungen des Verfassers innerhalb sehr weiter Grenzen (von beiläufig 120 bis 630 g NH_3 in 100 ccm Rohgas vor den Scrubbern) schwanken kann.

[2]) Romilly, Compt. rend. LXV.

[3]) Pfeiffer, Das Gas, S. 17.

[4]) Post, Chem.-techn. Analyse, II, 183.

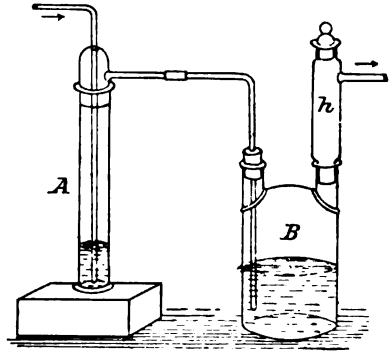
[5]) Bayer. Ind.- u. Gewbl., 21, 204.

erfolgt auf ein und dieselbe Art: durch Hindurchleiten des Gases durch titrirte Schwefelsäure und Rückmessen der verbrauchten Säure mittels normaler Laugenlösungen. Messung des Gases erfolgt hinter den Absorptionsgefässen mittels Gasuhr. Für den nicht chemisch geschulten Betriebsleiter von Gaswerken sind noch vereinfachte Apparate angegeben worden, welche im Nachfolgenden gleichfalls zu berühren sind.

1. Zur titrimetrischen Bestimmung nach Tieftrunk[1]) dienen, je nach dem zu erwartenden Ammoniakgehalt, $^1/_1$, $^1/_{10}$ oder $^1/_{30}$ N.-Schwefelsäurelösungen. Als Indikatoren eignen sich am besten die Auflösungen von Methylorange (wässerig, 1‰) und Dimethylamidoazobenzol (alkoholisch, 1 : 200). Bei Untersuchung von stark theerhaltigem Rohgas, welches die Absorptionsflüssigkeit braun färbt und die Erkennung des Farbumschlages bei der Titration erschwert, eignet sich als Indikator Fluoresceïn, das die Neutralisation der Säure durch Verschwinden der Fluorescenz anzeigt, was besonders leicht beobachtet werden kann, wenn man das Glas mit der zu titrirenden Flüssigkeit auf einen Bogen schwarzes Glanzpapier stellt. Gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sind die genannten Indikatoren vollständig unempfindlich, so dass es des Auskochens dieser Gase vor dem Zurücktitriren der überschüssigen Säure nicht bedarf. Rosolsäure in alkoholischer Lösung, gleichfalls als Indikator verwendet, ist nicht ganz unempfindlich gegen die beiden Gase.

Für die Versuchsanordnung hat Tieftrunk (l. c.) die beistehend abgebildeten Absorptionsflaschen (Fig. 105) angegeben. Das hohe cylindrische Gefäss *A* mit eingeschliffenem Glasstopfenverschluss, der die Gaseinleitungsröhre und auch einen Stutzen zur Ableitung trägt, dient zur Aufnahme der titrirten Säure. Die doppelt tubulirte Flasche *B* enthält Natronlauge oder Bleiacetatlösung, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, welcher den die ganze Versuchsanordnung schliessenden Gasmesser schädigen könnte. Durch den ersten Tubus mit Gummistopfenverschluss wird das Gas unter Tauchung eingeleitet. Der den Ausgang vermittelnde Tubus trägt mittels Glasschliffes einen cylindrischen Aufsatz *b*, der von oben her durch abnehmbaren Glasverschluss mit Watte beschickt werden kann, die den Zweck hat, Theerdämpfe zurückzuhalten.

Fig. 105.



[1]) Winkler, Industriegase, 2, 75, 285 und Journ. f. Gasb. 1878, 290.

Hieran schliesst sich eine gewöhnliche Experimentirgasuhr. Die 3 Glasverschlüsse sind vor dem Versuch mit Talg einzufetten, um völlige Dichtung zu bewirken.

Verfasser verwendet zur Auffangung des Ammoniaks mit Vortheil die von Drehschmidt für Cyanbestimmung angegebene Absorptionsflasche (siehe weiter unten, h) Cyan), welche, wie ohne Weiteres zu erkennen, eine vorzügliche Auswaschung des eingeleiteten Gases gestattet. Einer Vorlage von Watte bedarf es nicht, sofern die Gasentnahme erst hinter dem Theerabscheider stattfindet, wie gewöhnlich, wo es sich um die Kontrole der Scrubberthätigkeit handelt. Man kann dann zur Zurückhaltung des Schwefelwasserstoffes einer gewöhnlichen doppelt tubulirten Woulff'schen Flasche sich bedienen, die mit starker Natronlauge beschickt wird. Um den bequemeren Transport nach und von der Gasentnahmestelle zu bewirken, befestigt man zweckmässig die beiden Absorptionsgefässe mittels eines Kranzes eingeschlagener Nägel auf einem kleinen Brettchen.

Vor jedem Versuch muss die Gasuhr mittels Wasser neu aufgefüllt werden. Ihr Stand wird notirt und der Durchgang des Gases derart geregelt, dass stündlich etwa 30 bis 40 l Gas die Apparatur passiren. Bei den erheblichen Druckschwankungen des Gases innerhalb des Fabrikationssystems bedarf es häufiger Nachregulirung, falls die Gasentnahme hier erfolgt. Soll dieselbe aus den unter Minusdruck stehenden Röhren stattfinden, d. h. vor dem Exhaustor, so bedient man sich an Stelle der Gasuhr eines grösseren Aspirators (vergl. S. 593, Fig. 101), der zugleich zur Gasmessung benutzt wird. Der Versuch hat sich über 2 bis 3 Stunden zu erstrecken, insbesondere für die Ammoniakbestimmung im Rohgas, da dessen Gehalt bedeutendem Wechsel in einzelnen Betriebsabschnitten unterworfen ist. Nur durch den längere Zeit fortgesetzten Versuch kann man ein als ungefähren Durchschnitt annehmbares Resultat erhalten. Bestimmungen des Gehaltes vor und nach den Scrubbern oder Wäschern, zur Kontrole der Wirksamkeit dieser Apparate, sind aus ebendemselben Grunde zur nämlichen Zeit anzustellen.

Bei Strassengasuntersuchungen kann man ein gutes Durchschnittsresultat stets erlangen, da eine genügende Mischung des dem Gasbehälter zugeführten Gases vor sich geht. — Je nachdem ein ammoniakreiches oder ärmeres bezw. fast freies Gas zu untersuchen ist, giebt man in die Absorptionsflasche die folgenden Säuremengen von verschiedener Stärke, unter Hindurchleiten verschiedener Gasmengen:

	Titrirflüssigkeit			1 ccm Titrirflüssigkeit:
	Menge	Stärke	Gasmenge	
A. Rohgas, vor den Scrubbern	25 ccm	$^1/_1$ N.	ca. 60 l	0,017 g NH_3
B. - nach denselben	10 ccm	$^1/_{10}$ N.	ca. 80 l	0,0017 g NH_3
C. Strassengas	5 ccm	$^1/_{20}$ N.	ca. 100 l	0,00085 g NH_3

Als Beispiel sei angenommen, man hätte zur Kontrole der Scrubberthätigkeit vor den Apparaten Gas durch 25 ccm $^1/_1$ N.-Schwefelsäure geleitet. Nach dem Versuch wurde die Titrirflüssigkeit in ein Becherglas gespült und mit 2 Tropfen Dimethylamidoazobenzol versetzt. Es musste bis zum Farbumschlag (roth nach gelb) 7,3 ccm N.-Natronlauge hinzutitrirt werden, wonach sich also der Säureverbrauch für die Bindung des Ammoniaks zu $25 - 7{,}3 = 17{,}7$ ccm N.-Schwefelsäure berechnet, entsprechend $\frac{17{,}7 \times 0{,}017 \times 10000}{65} = 312{,}2$ g NH_3 in 100 cbm Gas.

Gleichzeitig seien hinter den Scrubbern 78 l Rohgas durch 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure geleitet und der Säureverbrauch durch Zurücktitriren zu 6,3 ccm bestimmt worden; so entspricht dem $\frac{6{,}3 \times 0{,}0017 \times 10000}{78} =$ 1,4 g NH_3.

Es gelangten demnach von 312,2 g NH_3 zur Absorption $312{,}2 - 1{,}4 = 310{,}8$ g; d. i. $\frac{310{,}8 \times 100}{312{,}2} = 99{,}5\,\%$ NH_3.

Streng genommen müsste für die Gehaltsberechnung des Ammoniaks im Gase Druck und Temperatur des letzteren beim Verlassen des Gasmessers berücksichtigt werden. Man kann hiervon jedoch um so eher Abstand nehmen, wenn es sich bloss darum handelt, das Verhältniss vom nicht absorbirten zum gesammten Ammoniak festzustellen, wie in unserem Beispiele geschehen ist.

2. Für die Fabrikpraxis bequeme Apparate, die von Tieftrunk[1]) und von Knublauch[2]) angegeben, verdienen besonders darum Beachtung, weil die Messung nicht durch die unhandlichen und theuren Gasuhren, sondern durch 2 einfache Aspiratoren vermittelt wird, die ihren Platz in dem Fabrikationssystem dauernd behalten, wodurch die regelrechte Kontrole wesentlich erleichtert wird. Zur Absorption verwenden die genannten Autoren ein Minimum von titrirter Säure, welche mit Rosolsäure von vornherein schwach gefärbt ist. Durch ein abgemessenes Quantum derselben wird so viel Gas geleitet, bis Farbenumschlag zu bemerken, d. h. alle Säure verbraucht ist. Des Zurücktitrirens bedarf es also hier nicht, man kann durch Beobachtung der hindurchgeleiteten Gasmenge die Berechnung des Ammoniakgehaltes ohne Weiteres ausführen.

Knublauch hat der ganzen Versuchsanordnung solche Abmessungen gegeben, dass man sogar an einer Wasserstandsskala des Aspirators den Gehalt an Ammoniak in 100 cbm Gas direkt ablesen

[1]) Journ. f. Gasbel. 1878, 298.
[2]) Journ. f. Gasbel. 1881, 153.

kann. Er wendet die Absorptionssäure in zwei verschiedenen Koncentrationen an; die stärkere, vor den Scrubbern gebrauchte (mit S bezeichnet) wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm N.-Schwefelsäure auf 4250 ccm. Bezeichnet man mit v die Anzahl Liter des bei der Untersuchung durchgesaugten Gases, so ergiebt sich der Ammoniakgehalt aus der Formel

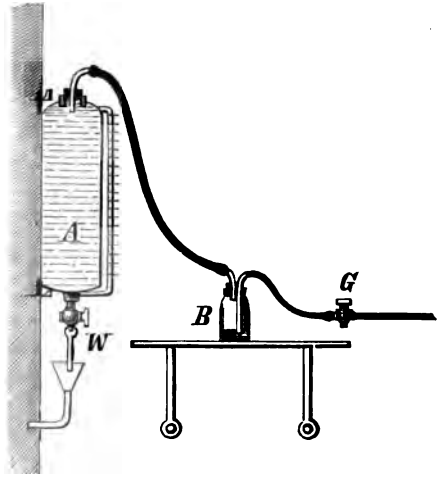
$$\frac{1000}{v} = g\ NH_3.$$

Die zweite, schwächere (mit R bezeichnete) Säure, welche hinter den Scrubbern (Reinigern) zu gebrauchen ist, wird aus der stärkeren Säure durch hundertfache Verdünnung hergestellt. Man hat alsdann

$$\frac{10}{v} = g\ NH_3.$$

Fig. 106 zeigt die Versuchsanordnung[1]), durch Leitung *G* mit einem Fabrikationsrohr in Verbindung stehend. Um eine Untersuchung des Rohgases (vor den Scrubbern) zu machen, schaltet man *B* aus, verbindet die Schläuche mittels eines Stückes Glasrohr, öffnet *G* und *W* und saugt so das in der Leitung stehende Gas fort. Währenddessen giebt man in die Absorptionsflasche *B* 25 ccm der dem Apparat beigegebenen Säure S (Scrubber) und färbt dieselbe mit Rosolsäurelösung stark gelb. Nachdem der Aspirator von Neuem, jetzt bis zum Nullpunkte, gefüllt ist, wird *B* eingeschaltet. Man öffnet zuerst *G*, dann *W* und saugt das Gas durch die Schwefelsäure (zweckmässig etwa 1 Liter in 3 Minuten). Ist die Endreaktion (das plötzliche Rothwerden der Flüssigkeit) eingetreten, so schliesst man rasch *W*, dann *G* und liest den Ammoniakgehalt ab. War das Wasser beispielsweise bis zur Marke 200 abgeflossen, so beträgt der Ammoniakgehalt 200 g pro 100 cbm.

Fig. 106.



[1]) E. Leybold's Nachfolger, Köln, liefert die erforderliche Apparatur, bestehend aus 2 Aspiratoren verschiedener Grösse, 2 Absorptionsgefässen, 2 Messkölbchen von 25 ccm, 2 verschiedenen Schwefelsäuren und Rosolsäurelösung für 50 M.

Falls sehr viel Ammoniak vorhanden sein sollte (mehr als 300 g), wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 50 ccm Säure. Das Resultat wird dann mit 2 multiplicirt. Auch verfährt man stets so, wenn der Gehalt ein hoher, aber noch an dem Apparat abzulesender ist, da bei Anwendung von mehr Gas die Beobachtungsfehler geringer werden. Man habe z. B. bei 25 ccm Säure 250 am Aspirator gefunden und wünscht das Resultat genauer, so verwendet man zum zweiten Versuch 50 ccm Säure. Ergiebt dieser 120, so ist der Gehalt 240 g Ammoniak in 100 cbm[1] Gas.

(Liegt der Gehalt unter 50 — was vor den Scrubbern kaum jemals vorkommen wird —, so legt man nur 10 ccm der Säure vor und multiplicirt die am Aspirator abgelesene Zahl mit $^{10}/_{25}$.)

Zur Bestimmung des Ammoniaks im Rohgas vor der Reinigung verwendet man 25 ccm der ebenfalls dem Apparat beigegebenen Säure R (Reinigung) und gebraucht den kleineren Aspirator. Ist mehr Ammoniak als 20 g vor der Reinigung vorhanden, was bei mangelhafter Kondensation der Fall sein kann, so verfährt man so, wie schon oben angegeben, d. h. man legt z. B. 50 ccm der Säure R vor. Liest man 15 am Aspirator ab, so ist der Gehalt pro 100 cbm Rohgas = 30 g Ammoniak. — Auf weniger als 1 g NH_3 ist der Apparat nicht eingerichtet, um denselben nicht unnöthig zu vergrössern.

Auf Genauigkeit können die mit dem Knublauch'schen Apparate zu erzielenden Resultate keinen Anspruch erheben angesichts der sehr ungenauen Gasmessung, da das Gas ausser unter dem Atmosphärendruck noch unter dem bedeutenden Apparatendruck steht. Durch zweckmässigere Anordnung könnte man die Fehler der falschen Messung leicht beseitigen. (Oeffnen des Wasserstandsglases nach oben, um nach dem Versuch den Druck im Aspirator auf Atmosphärendruck ausgleichen zu können.) Doch leistet der Apparat auch in der gegebenen Form für den praktischen Betrieb recht werthvolle Dienste, da man mit seiner Wartung einen Arbeiter beauftragen kann, der nur im Augenblick des Farbenumschlages die Hähne zu schliessen braucht. —

3. Zur speciellen Prüfung des Strassengases wird von S. Elster, Berlin, eine Gasuhr in den Handel gebracht, welche nach Passiren von 100 l den weiteren Zufluss selbstthätig unterbricht. Dem Apparat wird ein Absorptionscylinder und gestellte dünne Säure, die mit Rosollösung gefärbt ist, nebst einer 1 ccm-Pipette beigegeben. —

Uebrigens bleibt die titrimetrische Bestimmung so kleiner Mengen Ammoniak, wie solche im Strassengas vorkommen, eine etwas unsichere Sache. Der Säureverbrauch erhebt sich häufig nicht über 0,1 ccm $^1/_{20}$ N.-H_2SO_4. Verfasser bedient sich daher eines viel zuverlässigere Resul-

tate liefernden kolorimetrischen Verfahrens, das sich an die Bestimmung kleiner Mengen von Ammoniak im Trinkwasser (nach Frankland und Armstrong) anlehnt:

In eine Peligot'sche Röhre kleinster Nummer bringt man so viel destillirtes, ammoniakfreies Wasser, dass dasselbe eben in den beiden Schenkeln der Röhre ansteht, ohne dem Gasdurchgang zu grossen Widerstand entgegenzusetzen. Dann fügt man 1 Tropfen konc. Schwefelsäure (ammoniakfrei) und 1 Tropfen Alkohol hinzu; letzteren, um gelindes Schäumen der Flüssigkeit zu bewirken, was für die Absorption von Vortheil ist. Man verschliesst jetzt die beiden Schenkel mittels durchbohrter reiner Gummistopfen, durch welche je ein Knierohr führt, und schaltet sie damit zwischen Gasleitung und Gasuhr ein. Das Hindurchleiten des Gases kann leicht überwacht und geregelt werden durch Beobachtung der Flamme eines Einlochbrenners, der von dem die Gasuhr verlassenden Gase gespeist wird. Bei einer Flammenhöhe von 4 cm passiren ungefähr 18 l Gas die Stunde. Nach Beendigung des Versuches spült man den Inhalt der Absorptionsröhre in ein 200 ccm-Messkölbchen mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser und füllt bis zur Marke auf. — Diese Flüssigkeit wird nun auf die an anderer Stelle (Bd. I, S. 722) beschriebene Art mittels Nessler'schem Reagens kolorimetrisch auf Ammoniak geprüft. Zu einem Vorversuch entnimmt man erst 50 ccm mittels einer Pipette in den Kolorimetercylinder und verdünnt daselbst mit 50 ccm ammoniakfreiem Wasser. Dann erfolgt der Zusatz von 1 ccm Nessler'schem Reagens. Ist die eintretende Nuancirung heller als diejenige einer Vergleichsflüssigkeit mit 0,1 mg Ammoniak, so verwendet man zum Hauptversuch 100 ccm der Flüssigkeit; sollte sie jedoch (was seltener der Fall sein dürfte) dunkler sein, so ist ein Bruchtheil — 40 bis 10 ccm — auf 100 zu verdünnen und zu prüfen.

Man fand z. B., dass 82 ccm der Flüssigkeit mit Nessler'schem Reagens dieselbe Färbung zeigten, wie 100 ccm Vergleichsflüssigkeit mit 0,05 mg NH_3; die Gesammtmenge (200 ccm), entsprechend 100 l Gas, enthält somit $\frac{0{,}05 \cdot 200}{82} = 0{,}122$ mg NH_3; bezogen auf 100 cbm Gas $= 0{,}122$ g NH_3.

Die Methode liefert gute Resultate, wenn man sich hinsichtlich der Reinheit der Reagentien in der nämlichen Weise versichert hat, wie es für die Ammoniakbestimmung im Wasser Vorschrift ist: 100 ccm des destillirten Wassers versetzt man mit 1 Tropfen Schwefelsäure, 1 Tropfen Alkohol und 1 ccm Nessler'schem Reagens; auch nach längerer Beobachtungszeit darf sich nicht die geringste Gelbfärbung zeigen.

Auf kolorimetrischem Wege können in 100 cbm Gas etwa 0,025 g Ammoniak noch mit Sicherheit bestimmt werden (bei Titration giebt 0,1 ccm $^1/_{20}$ N.-Schwefelsäure erst 0,065 g NH_3 zu erkennen). Verfasser

konstatirte mit Hülfe dieses Verfahrens bei mehrfachen Prüfungen von Strassengas das Fehlen jeglicher Spur von Ammoniak.

h) ***Cyan.*** Ein kleiner Theil vom Stickstoffgehalt der Gaskohle, beiläufig bloss 1,5 % desselben, geht bei der trockenen Destillation in das Gas über in Form von Cyan nebst seinen Verbindungen; es treten auf neben freiem Dicyan und Cyanwasserstoff: Cyanammonium, Cyanmethyl, Schwefelcyanwasserstoff, Cyansulfid, Schwefelcyanammonium. Eine Methode, die einzelnen Verbindungen durch quantitative Bestimmung auseinanderzuhalten, giebt es zur Zeit nicht; man begnügt sich mit der Angabe der Menge Cyan bezw. Cyanwasserstoff, auf welche der gesammte Cyangehalt berechnet wird. Innerhalb des Fabrikationssystems wird das Cyan grossen Theiles wieder ausgeschieden. Ein kleiner Theil geht schon bei der Kondensation in Vorlage, Kühlern und Scrubbern in das Gaswasser über; doch nicht so viel, wie bei der Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen zu erwarten wäre, weil durch die Gegenwart von viel Kohlensäure stets wieder Cyanwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Das Cyan kommt daher, wie Verfasser[1]) nachgewiesen hat, im Gaswasser überhaupt nur in Form von Rhodanwasserstoffsäure (0,13 %) und von Ferrocyanwasserstoffsäure (0,05 %) vor. Die Hauptmenge wird von der Eisenoxydmasse in den Reinigerkästen zurückgehalten; doch verbleibt ein namhafter Theil im Strassengas. Leybold[2]) fand die nachfolgenden Mengen Cyanwasserstoff, berechnet als Cyan in 100 cbm Gas:

	Cyan in 100 cbm		abgeschieden in %	
In der Vorlage	256,1 g	Durch Kühlung	3,76 %	
Nach der Kühlung	246,5 g	- Scrubber	1,62 -	
- dem Scrubber	242,4 g	- 1. Reiniger	45,09 -	Reinigung 71,45 %
- dem 1. Reiniger	126,8 g	- 2. -	18,20 -	
- - 2. -	80,2 g	- 3. -	8,16 -	
- - 3. -	59,3 g	- Behälter	7,67 -	
Im Behältergas	39,7 g	Verbleibt im Gas	15,50 -	

Eine ähnliche Vertheilung hat auch Drehschmidt[3]) festgestellt. Die Cyanmengen im Leuchtgas sind also, wenn man die gleichzeitig auftretenden Ammoniakmengen ins Auge fasst (vergl. S. 619), keineswegs geringfügige. Sie gewinnen erhöhte Bedeutung durch den erheblichen Handelswerth des Stickstoffes in seiner Bindungsform als Cyan, der beiläufig das 5 bis 6fache beträgt gegenüber dem Stickstoffwerth der Ammoniumverbindungen.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, 69.
[2]) Journ. f. Gasbel. 1890, 336.
[3]) Journ. f. Gasbel. 1892, 269.

Die Bestimmung des Cyangehaltes im Rohgase dient, wie schon aus der kleinen Tabelle über den Verbleib des Cyans hervorgeht, vor Allem zur Kontrole der Reinigerthätigkeit im Hinblick auf die Gewinnung des werthvollen Bestandtheiles, der die Eisenoxydreinigung erst recht lohnend gestaltet. Leider gelingt es mittels der allgemein üblichen trockenen Reinigung nicht, sämmtliches Cyan aus dem Rohgase zu gewinnen. Die Mengen, welche durch Fortführung im Leuchtgase verloren gehen, berechnet z. B. Drehschmidt[1]) für die Berliner Gasanstalten dem Werthe nach auf jährlich etwa 43 000 M. Erhebliche Gewinne stellen daher die sog. nassen Reinigungsverfahren in Aussicht, indem es gelingt, durch Berührung des Rohgases mit Alkalilösung, welche Eisenoxydulhydrat suspendirt enthält, sämmtliches Cyan für die weitere Nutzbarmachung zu binden (Knublauch, D. R. P. 41 930). Doch stehen der praktischen Einführung der nassen Reinigung noch technische Schwierigkeiten im Wege, die sich durch den Mehrgewinn an Cyan z. Z. noch nicht paralysiren lassen, wennschon versuchsweise Einrichtungen dieser Art an verschiedenen Gasanstalten bestehen.

Während also die Prüfung des Rohgases in den einzelnen Abtheilungen des Fabrikationssystems über den Verbleib des Cyans Aufschluss giebt, erfährt man durch Bestimmung des Cyans im Strassengas einerseits die für die Nutzbarmachung verloren gegangene Menge, andererseits die derselben Menge entsprechende Verunreinigung des Leuchtgases. Hier macht sich allerdings der Mangel der Analyse bemerkbar, Cyan und Cyanwasserstoff quantitativ nicht auseinanderhalten zu können. Denn während freies (Di-)Cyan ungiftig ist und einen völlig unschädlichen Bestandtheil des Leuchtgases ausmacht, muss die Anwesenheit von Blausäure als um so bedenklicher erscheinen, da dieser Bestandtheil die Giftigkeit des Leuchtgases, welche im Wesentlichen durch den Kohlenoxydgehalt bedingt wird, jedenfalls erhöht.

Die Bestimmung des gesammten Cyans im Rohgas wie im Strassengas erfolgt auf ein und dieselbe Art. Die zuerst von Gasch[2]) angebahnte Methode lehnt sich im Wesentlichen an das Knublauch'sche Patent (s. oben) an, indem das Gas durch Kalilauge geleitet wird, die Eisenoxydulhydrat suspendirt enthält, welches das Cyan quantitativ bindet unter Bildung von Ferrocyankalium[3]), das dann weiter auf

[1]) Journ. f. Gasbel. 1892, 268.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1890, 215.

[3]) Die von früheren Autoren empfohlene Absorption mittels Kalilauge allein führt leicht zu unzulänglichen Ergebnissen, weil nach Sättigung der Lauge mit Kohlensäure, die ja Hand in Hand geht, Cyanwasserstoffsäure wieder ausgetrieben wird. Die Bindung an Eisen ist jedoch eine feste, auch bei Uebersättigung der Lauge mit Kohlensäure.

die eine oder die andere Art bestimmt wird, entweder nach Drehschmidt[1]) oder nach Leybold[2]).

Die Versuchsanordnung zur Absorption besteht nach Drehschmidt in zwei hintereinander geschalteten Absorptionscylindern von besonderer Gestalt, wie durch Fig. 107 veranschaulicht ist, mit angeschlossener Gasuhr, und, wenn der Gasdruck allein zur Ueberwindung der Widerstände nicht genügt, einer Wasserstrahlluftpumpe. In den ersten Cylinder bringt man 15 ccm Ferrosulfatlösung (1 : 10) und 15 ccm Kalilauge (1 : 3), in den zweiten 5 ccm Ferrosulfat, 5 ccm Kalilauge und 20 ccm Wasser. Das zu untersuchende Gas wird in einer Menge von etwa 70 l die Stunde hindurchgeleitet; im Ganzen bringt man 100 l zur Abmessung. Die erste Flasche absorbirt die Hauptmenge des Cyans; selbst bei gesteigerter Durchgangsgeschwindigkeit werden bis auf etwa $^1/_2$% der Gesammtmenge in derselben zurückgehalten. Der Inhalt der beiden Cylinder wird nun in ein 300 ccm-Kölbchen gespült, die Lauge daselbst annähernd neutralisirt durch eine entsprechende, mittels Vorversuchs bestimmte Schwefelsäuremenge. Die Cyanbestimmung erfolgt nun weiter nach dem für die Gehaltsbestimmung von gebrauchter Gasreinigungsmasse (weiter unten) auseinandergesetzten Princip, bezw. nach folgenden Methoden.

Fig. 107.

1. Direkte Titration des Cyans nach Drehschmidt (l. c.). Man versetzt den Inhalt des Kölbchens mit 2 g Ammonsulfat, 30 g Quecksilberoxyd und einigen Tropfen Ammoniak, unterhält etwa $^1/_4$ Stunde lang gelindes Sieden, um das Cyan in Quecksilbercyanid überzuführen. Dann füllt man bis zur Marke mit Wasser auf, fügt noch weitere 2,6 ccm hinzu (entsprechend dem Volumen des Quecksilberoxydes) und filtrirt durch trockenes Papier. 250 ccm des Filtrats werden in einem 300 ccm-Kolben mit etwa 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,91) versetzt und sodann mit 7 g Zinkstaub, den man vorher durch Auswaschen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit vollständig von Chlorverbindungen befreit hatte. Durch Schütteln befördert man die Ausfällung des Quecksilbers; sämmtliches Cyan wird dabei in Cyanammonium übergeführt. Man giebt jetzt 2 ccm Kalilauge (chlorfrei!) hinzu, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, vermehrt das Volumen noch um 1 ccm (entsprechend dem Volumen des Zinkstaubes) und filtrirt wieder durch

[1]) Journ. f. Gasbel. 1892, 268; Muspratt, Techn. Chemie, IV. Aufl., Bd. 5, 367.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1890, 336 u. 427.

trockenes Papier. Von dem Filtrate werden 150 bis 200 ccm in einem $^1/_2$ l-Kolben mit 35 bis 40 ccm $^1/_{30}$ N.-Silberlösung versetzt, um alles Cyan zu binden; nach Versetzen mit verdünnter Salpetersäure fällt beim Umschütteln das Cyansilber aus, und man schreitet nun zum Zurückmessen der im Ueberschuss vorhandenen Silberlösung. Zu dem Ende füllt man zunächst bis zur Marke auf und filtrirt nach dem Durchschütteln durch trockenes Papier. In 250 ccm des Filtrats (der Hälfte) titrirt man das überschüssig angewandte Silber mittels $^1/_{20}$ N.-Rhodanammoniumlösung nach dem Volhard'schen Verfahren zurück, indem man 5 ccm einer konc. Auflösung von Eisenalaun hinzufügt und so lange mit Rhodan titrirt, bis bleibende Rothfärbung Platz greift.

Die zur Bindung des Cyans erforderliche Silbermenge ergiebt sich aus der Differenz des angewandten Volumens Silberlösung und der als Ueberschuss zurückgemessenen Menge. Je nachdem man für 200 oder 150 ccm Filtrat n ccm Silberlösung verbraucht hat, berechnet sich die Menge des im Gas vorhandenen Cyans

bei 200 ccm Filtrat $n \times 2{,}598 \times {}^9/_5$ g Cyan in 100 cbm Gas,

bei 150 - - $n \times 2{,}598 \times {}^{12}/_5$ g Cyan in 100 cbm Gas.

Von Berücksichtigung der Druck- und Temperaturverhältnisse wird bei der Cyanbestimmung im Allgemeinen Abstand genommen. Für einigermaassen genaue Bestimmungen ist es aber empfehlenswerth, den Gehalt des Gases an Kohlensäure, welche in den Absorptionscylindern von der Lauge gleichfalls verschluckt wird, mit in Rechnung zu ziehen; das gemessene Gasvolumen wäre um den Betrag des Kohlensäuregehaltes zu vermehren.

2. Titration des Eisens im Ferrocyankalium nach Leybold (l. c.). Nachdem, wie bei dem unter 1. beschriebenen Versuch, 100 l Gas durch die Absorptionsflaschen geleitet worden sind, spült man den Inhalt derselben in einen Kolben zusammen und kocht die Flüssigkeit $^1/_4$ Stunde lang (jedoch nicht länger, um Rhodanbildung zu verhüten). Nach dem Absitzen und Erkalten filtrirt man von überschüssigem Eisenhydrat und Schwefeleisen ab in einen $^1/_2$ l-Messkolben, wäscht nach bis zum Verschwinden der Blaureaktion (mittels sauren Eisenchlorids) und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Flüssigkeit werden 100 bezw. 200 ccm, je nachdem die Cyanabsorption vor dem ersten Reiniger oder erst hinter demselben statthatte, für die weitere Untersuchung verwendet.

Diese Flüssigkeitsmenge wird mit Salzsäure und Eisenchloridlösung (1 : 10) im Ueberschuss versetzt zur Ausfällung des Ferrocyans als Berlinerblau. Nach dem Absitzen sammelt man den Niederschlag auf einem Faltenfilter und wäscht nach, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr gelb gefärbt erscheint. Niederschlag sammt Filter bringt man in

ein Bechergläschen und zersetzt daselbst mit etwas Natronlauge, unter Umrühren mit einem Glasstabe. Man verdünnt, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser nach, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Blaureaktion mehr giebt. Das Filtrat wird unter dem Abzug in einer Platinschale auf etwa 30 ccm eingeengt und mit Schwefelsäure (1 : 10) stark angesäuert. Nun wird auf dem Sandbade weiter abgedampft, zur völligen Verjagung der Schwefelsäure schliesslich auf offener Flamme bis zur Glühhitze. Der Rückstand wird mit etwa 100 ccm Schwefelsäure (1 : 10) aufgenommen und mit 50 ccm Wasser in einen etwa $^1/_4$ l fassenden Kolben gespült. Sollte etwas Eisenoxyd in der Schale haften bleiben, so löst man dasselbe in einigen Tropfen Salzsäure, fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und erwärmt (zur Verjagung der ersteren), bis letztere zu entweichen beginnt. Man nimmt wieder mit Wasser auf und giebt die Flüssigkeit zum Uebrigen in den Kolben, fügt 10 g chemisch reines Zink hinzu und 1 ccm Kupfervitriollösung (1 : 10) (zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Zinks), um das Eisenoxyd in Oxydul zu verwandeln. Die Reduktion vollzieht sich sicher durch 3 bis 4 Stunden langes Erhitzen auf dem Wasserbade unter einer der üblichen Maassnahmen zur Abhaltung der Luft; ein herausgenommener Tropfen darf mit Rhodankalium keine Rothfärbung mehr ergeben. Nach raschem Abkühlen filtrirt man durch Faltenfilter oder Glaswolle in ein Becherglas, wäscht rasch nach und verdünnt auf ungefähr 400 ccm.

Zur titrimetrischen Bestimmung des in der Lösung enthaltenen Eisenoxydulsulfats dient Chamäleonlösung, die man bereitet hat durch Auflösung von 12,5 g Kaliumpermanganat zu 2 l und weitere Verdünnung von 100 ccm mit 700 ccm Wasser. 1 ccm dieser verdünnten Chamäleonlösung entspricht ungefähr 1,32 mg Eisen, gleich 10 mg Blutlaugensalz, gleich 6,78 mg Berlinerblau. Zur genauen Einstellung wird nach bekannten Regeln[1]) 0,06 g Klavierdraht in schwefelsaurer Auflösung mit der in einer Glashahnbürette befindlichen Chamäleonlösung titrirt; es werden etwa 45 ccm davon erforderlich sein. Aus dem Titer des Eisens wird durch Multiplikation mit 2,7857 auf Cyan gerechnet. — Es empfiehlt sich, mit den gebrauchten Reagentien, insbesondere Zink (8 g) und Kupfervitriol, welche oft etwas durch Eisen verunreinigt sind, einen blinden Versuch anzustellen, um den Mehrverbrauch an Chamäleon — beiläufig 0,4 ccm — zu erfahren und denselben vom definitiven Versuch in Abzug bringen zu können.

i) Theerdampf. Von sämmtlichen verunreinigenden Bestandtheilen des Rohgases gelangt der Theerdampf durch Verdichtung auf mechanischem Wege am ehesten zur Abscheidung, der Hauptmenge nach

[1]) Fresenius, Quant. Analyse, VI. Aufl., I, 275.

schon in der Vorlage, dann in den Kondensatoren und dem durch Flächenwirkung thätigen Theerabscheider (Pelouze); immerhin werden die feinen Theernebel auch bei normalem Betrieb noch weiter durch das Apparatensystem getragen, sie passiren zum Theil die Scrubber und Wäscher, werden aber dann in der Reinigungsmasse in Folge deren vorzüglicher Filtrationswirkung fast bis auf die letzte Spur zurückgehalten. Dies ist allerdings die Aufgabe der Masse nicht, die durch Beschmutzung mit Theer frühzeitig für ihre eigentlichen Zwecke im Gasanstaltsbetriebe unbrauchbar und dem Fabrikanten bei der weiteren Verarbeitung auf Cyanverbindungen etc. zur Last wird. Vielmehr soll das Rohgas schon nach Verlassen des Theerabscheiders bezw. der Scrubber sich eines möglichst grossen Procentsatzes vom gesammten Theer entledigt haben. Die Prüfung des Rohgases insbesondere an dieser Stelle auf Theerdämpfe kann also über die Wirksamkeit des gesammten Reinigungssystems werthvolle Aufschlüsse ertheilen. — Im Strassengas wird man kaum auf Theerdämpfe zu fahnden haben, wennschon diese in Spuren stets darin enthalten sind und den specifischen Gasgeruch hauptsächlich bedingen. Schädlichkeiten ernsterer Art hat ihr Vorkommen hier nicht im Gefolge, wenn man von den angeblichen Störungen des Pflanzenwachsthums durch (Rohrbrüchen entströmendes) Gas absieht, welche nach Freytag[1]) lediglich den Theerbestandtheilen zur Last zu legen wären.

Qualitativ prüft man auf die Anwesenheit von Theerdämpfen, indem man ein weisses Blatt Papier gegen das aus kleiner Oeffnung ausströmende Gas hält. Die getroffene Stelle wird z. B. vor dem Theerwäscher sogleich braun bis schwarz, hinter demselben erst nach langer Zeit.

Quantitative Bestimmung nach Tieftrunk[2]). Die Methode beruht auf der Waschung des Gases in Alkohol, welcher den Theer zurückhält, und Wägen des vom Alkohol durch Filtration und Trocknung befreiten Theeres. — Der Absorptionscylinder *a* (Fig. 108) hat eine Messingfassung, mit welcher der aufgeschliffene und mit etwas Talg befettete Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr *c* hängt vermittelst eines Gummischlauches das fast bis zum Boden des Gefässes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose aufgeschobene Glocken *h* aus Messingblech, welche in einer Entfernung von 5 mm mit mehreren Reihen von 1,5 mm weiten Löchern versehen sind. Die Wirkung dieser Anordnung entspricht derjenigen der S. 629 beschriebenen Gaswaschflasche in erhöhtem Maass. Beim Gebrauche wird das Gefäss *a* so weit mit Alkohol von 30 bis 35° Tralles

[1]) Journ. f. Gasbel. 1870, 33; vergl. auch Pfeiffer, Vegetationsschäden durch Gasausströmungen, ibid. 1898, 137.

[2]) Winkler, Industriegase, II, 51.

(Vol.-Proc.) gefüllt, dass die Glocken vollständig bedeckt sind. Beim Durchdringen des Gases durch die einzelnen Löcher wird der Theer mechanisch zurückgehalten; die letzten Reste desselben werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abgeschieden. Die darauf folgende tubulirte Flasche enthält unten eine Schicht *o* von Indiafaser, darüber eine Scheibe Filtrirpapier und darauf ruhend Reinigungsmasse *m*, Raseneisenerz, welches den Schwefelwasserstoff aufnimmt, zur Schonung der Gasuhr, die sich an die Ableitung *p* anschliesst. Die Bewegung des Gases durch die ganze Apparatur erfolgt mittels angehängter Wasserstrahlpumpe.

Fig. 108.

Der Apparat wird direkt an der Entnahmestelle des Gases angebracht oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben mittels eines tarirten, in der Richtung zum Apparate geneigten Glasrohres verbunden. Dieses Rohr muss dann nach dem Versuche natürlich wieder gewogen werden. Je nach dem Orte der Entnahme ist die Geschwindigkeit und das Quantum des Gases verschieden zu wählen. Vor den Kondensatoren wendet man 250 l Gas an mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 l pro Stunde, vor und nach den Scrubbern 500 l mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 60 l.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 35 Vol.-Proc. die Glocken soweit wie möglich von dem anhaftenden Theer und fügt denselben zu dem im Gefäss befindlichen hinzu. Man lässt 12 Stunden absitzen und filtrirt dann auf ein trockenes gewogenes Filter unter Zuhülfenahme der Luftpumpe. Letztere wird abgestellt, wenn man den Theer aufs Filter bringt. Die alkoholische Flüssigkeit lässt man gut abtropfen, bringt das Filter nebst Inhalt in eine tarirte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden in einen Exsikkator und wägt dann.

Die in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt sein sollte, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat lässt man in eine tarirte Glasschale tropfen und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Luftzuge. Das Gewicht des zurückbleibenden Theeres wird ohne Berücksichtigung der geringen Menge mitverflüchtigter Dämpfe zu dem vorher gefundenen hinzugefügt. Da in der Flasche *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Theer haften geblieben ist, so saugt man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene Flasche so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates.

Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Die gefundenen Resultate werden zweckmässig in Kilogramm Theer pro 1000 cbm Gas angegeben.

F. Lichtmessung.

Die Feststellung der Helligkeit von Flammen, die Lichtmessung oder Photometrie, gehört zu den wichtigsten der in Gasanstaltsbetrieben regelmässig auszuübenden Kontrolen. Sie giebt zunächst Aufschluss über die Güte des Beleuchtungsmittels (Gas) selbst und bietet damit werthvolle Anhaltspunkte für die Auswahl geeigneten Rohmaterials (Kohle) und die zweckmässige Gestaltung der ganzen Fabrikation. Auch die Organe, mit Hilfe derer die Flammen entwickelt und in günstiger Weise gestaltet werden — Brenner, Cylinder, Lampen, Glühkörper, Reflektoren — werden auf photometrischem Wege auf ihren Nutzeffekt geprüft. Dieser Theil der Lichtmessung ist sogar bei dem modernen Stand der Gasbeleuchtungstechnik der wichtigere geworden, indem die Glühlichtbeleuchtung gegenüber der älteren Beleuchtungsart mit offenen Flammen stark in den Vordergrund getreten ist und jener, welche auf der Leuchtkraft des Gases an sich beruht, eine nur mehr untergeordnete Bedeutung gelassen hat. Gleichwohl kann man bei der centralen Versorgung der Städte mit Gas der offenen Flammen noch nicht ganz entrathen; und wenn dieselben auch aus dem Wohnzimmer, selbst der Küche, allmählich vom Auerlicht völlig verdrängt werden, so bleibt immerhin ihre Anwendung noch erwünscht im Stiegenhaus, Keller und an anderen Orten, wo es auf grössere Helligkeit nicht ankommt. Diese allmählich sich verschiebenden Beziehungen werden dahin führen müssen, dass man in den Ansprüchen bezüglich der Leuchtkraft des Gases an sich heruntergehen wird, und insbesondere wird man in dieser Beziehung den Gasanstalten, welche bisher von Seiten der Behörden bezw. den Vertretern der Bürgerschaft zur Lieferung eines Gases von bestimmter

minimaler Leuchtkraft verpflichtet waren, mehr und mehr Zugeständnisse machen müssen, was im Interesse der Ermässigung der Fabrikationskosten nur erwünscht sein kann. In diesem Sinne wird die Messung der Leuchtkraft des Gases wohl noch längere Zeit von Bedeutung bleiben, wenn auch praktisch die Prüfung der Leistungsfähigkeit der Brenner allein als ausschlaggebend betrachtet werden muss für die Beurtheilung der zweckmässigsten Beleuchtung. —

Das Wesen der Photometrie beruht auf dem Vergleich zweier belichteten Flächen, von welcher die eine das Licht von der zu prüfenden Flamme, die andere dasjenige einer zum Vergleich dienenden Normalflamme empfängt. Da das Auge den Grad der Helligkeit verschieden stark beleuchteter Flächen nicht beurtheilen kann, so variirt man am einfachsten die Entfernungen der zu vergleichenden Lichtquellen so, dass die beiden Flächen gleich hell erscheinen, wobei dann die Entfernungen den Maassstab für die Leuchtkraft abgeben, nach dem Gesetz: Die Intensitäten verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Entfernungen von den Lichtquellen.

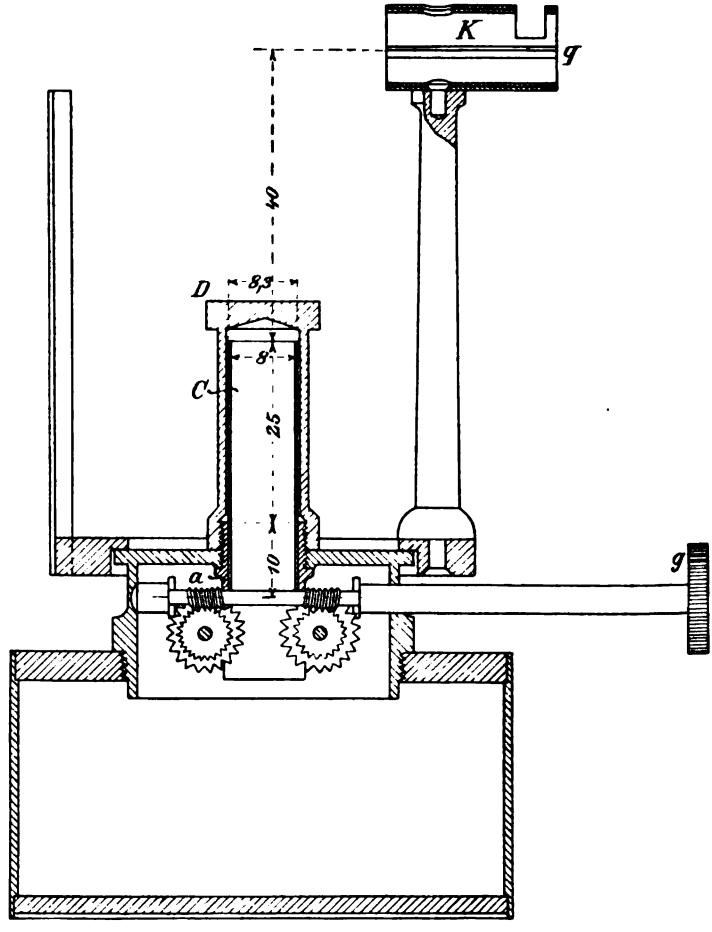
Zur Gewinnung der ***Lichteinheit*** sind im Laufe der Zeit verschiedene Normalflammen in Aufnahme gekommen. — In Frankreich ist die mit Rüböl gespeiste Carcel-Lampe in Gebrauch, in Amerika und England eine Normalkerze. Die sehr verbreitete englische Walrathkerze (London Standard Spermaceti Candle) ist charakterisirt durch einen stündlichen Verbrauch von 120 Grains (7,77 g) bei 44,5 mm Flammenhöhe. Eine deutsche Normalkerze, vom Verein der Gas- und Wasserfachmänner seit 1868 eingeführt, besteht aus Paraffin; ihre Flammenhöhe soll 50 mm betragen. Die Kerze besitzt einen Durchmesser von 2 cm; ihr Docht ist aus einer bestimmten Anzahl Fäden zusammengewirkt; ein eingeflochtener rother Faden soll die Kerze jederzeit als Normalkerze zu erkennen geben. — Der hauptsächliche Nachtheil der Kerzen liegt in der fortwährenden Aenderung der Flammenhöhe, die durch Schneiden des Dochtes mittels besonderen Flammenmessers regulirt werden muss.

Zur allgemeinen Anwendung ist in Deutschland die Lichteinheit nach Hefner-Alteneck[1]) gekommen. Sie ist zu definiren als „die Leuchtkraft einer in ruhigstehender, reiner atmosphärischer Luft frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitt eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem und 8,3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und

[1]) Journ. f. Gasbel. 1884, S. 766.

wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen". Einige weitere Maasse der nach genauen Normalien hergestellten Hefnerlampe sind in die Konstruktionszeichnung Fig. 109 eingetragen, während Fig. 110 die Ansicht der Lampe veranschaulicht. Der in Röhre *C* steckende Docht,

Fig. 109.



aus losen oder umsponnenen Baumwollfäden bestehend, soll die Röhre vollständig ausfüllen. Seine Bewegung zur Regulirung der Flamme erfolgt mittels gezahnter Rädchen an dem von *g* aus zu bethätigenden Getriebe. Der Flammenmesser *K* besteht aus einer Hülse mit horizontaler Querwand *q*, die als Visir dient. Statt dessen kann auch ein von

Krüss angegebener optischer Flammenmesser Verwendung finden (vergl. Fig. 110), welcher das verkleinerte umgekehrte (reelle) Bild der Flamme auf einer mit Skala versehenen Mattglasscheibe entwirft. Zur Kontrole der Normalien wird der Lampe die auf das Dochtröhrchen aufzusetzende Lehre *D* beigegeben, welche noch bis zur Visirlinie von *q* verlängert sein kann, um auch die richtige Lage des Flammenmessers zu kontroliren. Als Brennmaterial dient reinstes Amylacetat, das von den Lieferanten der Lampe bezogen werden kann (S. Elster, Berlin, und A. Krüss, Hamburg)[1]).

Fig. 110.

Nach den Ermittelungen der physikalisch - technischen Reichsanstalt verhält sich die Leuchtkraft der deutschen Vereins-Paraffinkerze (NK) zu derjenigen des Hefnerlichts (Hfl) wie 1 : 1,2. Nach den von verschiedener Seite stammenden Ermittelungen bestehen die folgenden weiteren Beziehungen:

1	Hefnerlicht	= 0,87	engl.	Walrathkerze	= 0,826	deutsche	Normalkerze
1,15	-	= 1	-	-	= 0,95	-	-
1,21	-	= 1,05	-	-	= 1	-	-

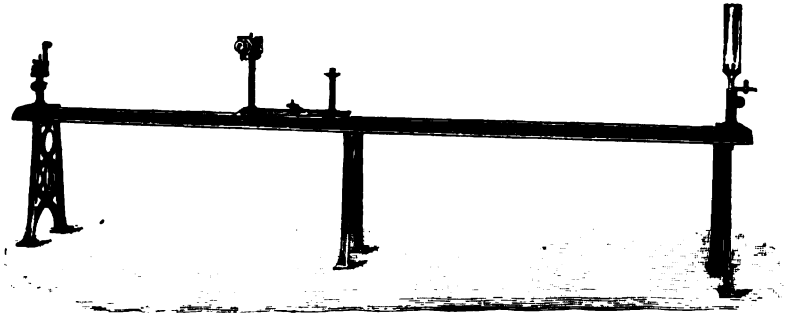
Das eigentliche ***Photometer,*** im Wesentlichen bestehend in der gegenseitigen Anordnung von Normalflamme, Vergleichsflamme und zu beleuchtender Fläche, kann in verschiedener Form zur Ausführung kommen. Ein sehr einfaches, für rohe Messungen jedoch brauchbares Photometer beruht auf dem Vergleich der von den beiden Lichtquellen auf eine weisse Fläche geworfenen Schatten eines Stabes (Rumford's Photometer). Aus den Entfernungen der gleich starken

[1]) Wie sehr es auf Reinheit des Brennmaterials ankommt, beweist u. A. der Umstand, dass die Einbürgerung der Hefnerlampe in Frankreich nur aus dem Grunde nicht vorwärtsschreiten will, weil man sich in dem Bezug von reinem Amylacetat auf das Ausland angewiesen sieht. (Vergl. Journ. f. Gasbel. 1899, S. 339.)

Schatten zu den Lichtquellen berechnet sich das Verhältniss der Lichtstärken.

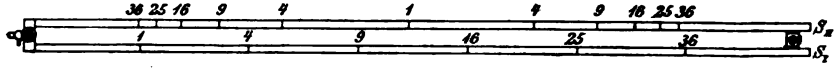
Grosse Verbreitung hat das Photometer nach Bunsen erlangt, welches auf der Beleuchtung eines mit Fettfleck versehenen weissen Papieres beruht, das in gerader Linie zwischen den beiden Lichtquellen verschoben wird. Es giebt nun zwei Lagen, in welchen der Fettfleck zum Verschwinden kommt, indem die ungefettete Fläche so viel des von der einen Richtung herkommenden Lichtes reflektirt, als der Fettfleck selbst vom Licht aus der anderen Richtung hindurchlässt. Das Mittel der beiden Entfernungen entspricht der gleich starken Beleuchtung der beiden Seiten. — Man kann auch den Schirm direkt auf gleiche Beleuchtung einstellen, in welchem Falle sich der Fettfleck gleich stark gegen die umgebende helle Papierfläche abhebt. — Um beide Seiten mit einem Blicke übersehen zu können, dient ein im Winkel hinter der Papierscheibe angeordneter doppelter Spiegel, in welchem die Bilder des Fettfleckes von beiden Seiten mehr zusammengerückt erscheinen.

Fig. 111.



Ein Normal-Photometer, konstruirt nach dem Bunsen'schen Princip von der Lichtmesskommission des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, ist durch Fig. 111 veranschaulicht. Die Photo-

Fig. 112.

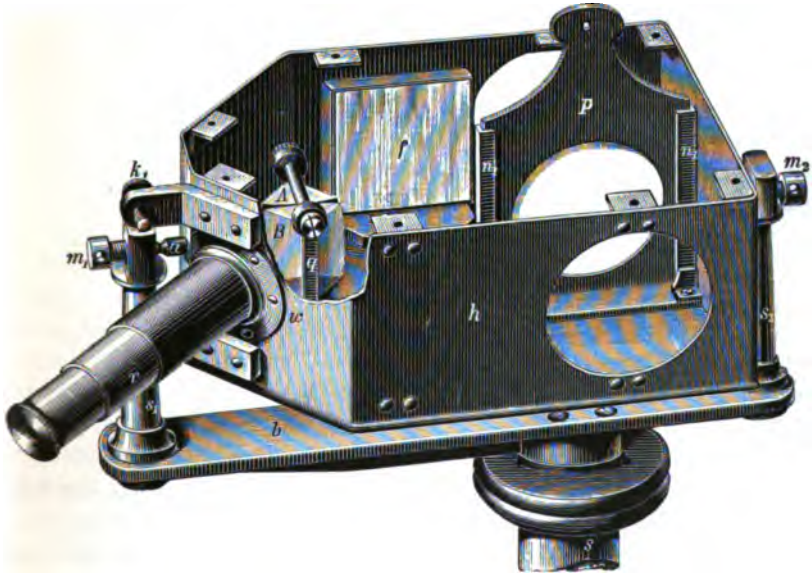


meterbank ist 2,5 m lang und mit zwei Theilungen S_I und S_{II} (Fig. 112) versehen; rechts trägt sie in fester Stellung den Gasbrenner (Nullpunkt der Theilung), an welchem die Lichtmessung erfolgen soll, links eine Hefnerlampe, gleichfalls in fester Stellung. Der Photometerschirm (Diaphragma mit Spiegelgehäuse) ist auf einem verschiebbaren Wagen angeordnet; ein Zeiger unterhalb desselben weist auf die Skala S_{II}

der Photometerbank, welche die Lichtstärken direkt abzulesen gestattet. Diese Anordnung, bei welcher die beiden Lichtquellen festen Abstand haben, ist besonders für die Helligkeitsbestimmungen starker Lichtquellen zu empfehlen.

Man kann aber auch Photometerschirm und Normalflamme in festen Abstand bringen, indem man die letztere auf den Schirmhalter des Wagens stellt, den Schirm selbst auf den zweiten Halter am Wagen, so dass er also wieder zwischen die beiden Lichtquellen zu ruhen kommt. Für diese Anordnung hat dann die Skala S_I auf der Photometerbank Geltung. —

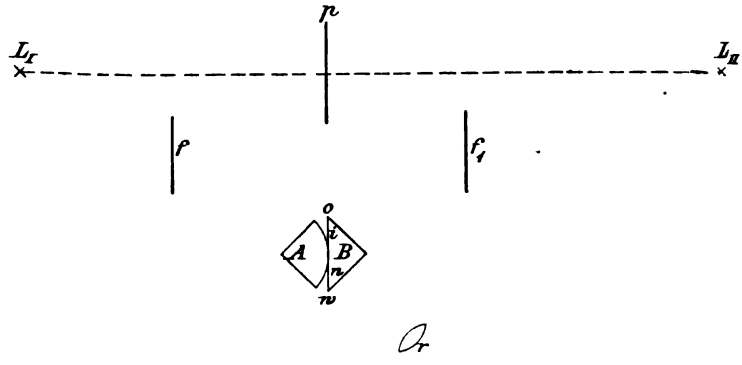
Fig. 113.



Einen hohen Grad der Vervollkommnung hat das Photometer erhalten, indem das Diaphragma nach Bunsen ersetzt wurde durch den Photometerkopf nach Lummer und Brodhun (Fig. 113). Derselbe besteht aus einem Gehäuse h, in welchem die völlig undurchsichtige, aber weisse Scheibe p von beiden Seiten her beleuchtet wird durch die zu vergleichenden Lichtquellen L_I, L_{II} (vergl. Fig. 114). Das von der Scheibe reflektirte Licht wird nun auf einer Seite von dem Spiegel f, auf der andern Seite von einem entsprechenden, f parallelen Spiegel (f_1) nach den Glasprismen A und B geworfen, deren eines (A) mit seiner bis auf einen kleinen Kreis kugelig geschliffener Hypothenusenfläche gegen die völlig glatte Fläche des anderen (B) angepresst ist. Bei dieser Anordnung beleuchtet nun die Lichtquelle L_{II}, bezw. die rechte Seite des

Schirms p durch Reflexion des Spiegels f_I die Fläche $oi - nw$ des Prismas B, von wo aus das Licht weiter nach dem Auge des Beobachters bei r reflektirt wird. Es tritt, wenn nicht gleichzeitig Licht von L_I kommt, als helle Fläche mit mittlerer dunkler Kreisscheibe in die Erscheinung, indem das die Kreisfläche in treffende Licht auch durch das Prisma A hindurchgeht, als ob B und A ein einziger Glaskörper wären. — Kommt andererseits nur Licht von L_I, so kann solches nur durch den zwischen in liegenden Kreis nach dem Auge des Beschauers gelangen, welcher also in diesem Falle eine helle Kreisfläche auf dunklem Grund wahrnimmt. Bei gleich starker Beleuchtung von beiden Seiten verschwindet der Unterschied, das Auge erblickt eine einzige, gleichmässig beleuchtete Fläche. Auf diese hat man demnach beim

Fig. 114.



Photometriren einzustellen. — Es ist leicht einzusehen, dass in Folge geringer Verschiedenartigkeit der beiden Flächen der Scheibe p verschieden reflektirende Wirkung der Spiegel f, sowie durch ungleiche Lichtdurchlässigkeit bezw. Reflexionswirkung der Prismen A und B absolute Gleichseitigkeit des Photometerkopfes nicht zu erwarten ist. Um jedoch etwaige Verschiedenheiten ausmerzen zu können, ist der Apparat auf der Trägersäule s um eine vertikale Axe drehbar angeordnet, wodurch ermöglicht wird, die Beobachtung nach Drehung des Photometerkopfes um 180° zu kontroliren. Die beiden Stellungen des Apparates werden durch Anschlag der Schraube k_1 an die Säulen m_1 bezw. m_2 gesichert. Sofern die beiden Ablesungen von einander abweichen, ergiebt sich aus dem arithmetischen Mittel der richtige Werth für die Leuchtkraft.

Die Bestimmung der ***Leuchtkraft des Gases oder von Brennern*** erfordert nun die folgende weitere Versuchsanordnung. Der Versuchsraum muss matt schwarz gestrichen sein und darf von aussen nicht das geringste Licht empfangen. Doch muss er leicht gelüftet werden

können, da bei steigendem Kohlensäuregehalt des meist kleinen Raumes die Helligkeit der Flamme abnimmt. Handelt es sich bloss um Feststellung der Leuchtkraft des Gases, so hat zu dem Versuch stets ein und derselbe „Normalgasbrenner“ zu dienen, dessen Art nach günstigstem Stundenkonsum und Beschaffenheit unter Umständen besonders zu vereinbaren ist. Eine allgemein giltige Norm hierüber für Deutschland besteht merkwürdiger Weise noch nicht. Die eine Stadt ermittelt die Leuchtkraft ihres Gases beim Brennen in offener Flamme entweder bei 142 oder 150 l stündlichem Gasverbrauch, die andere benutzt den Argandbrenner mit beiläufig 120 l Stundenkonsum. Als Versuch eines einheitlichen Brenners ist der Elster'sche Normal-Argand (mit Glascylinder von 210 mm Höhe von Schott u. Gen. in Jena) anzusprechen; derselbe ist für 150 l Stundenkonsum berechnet. — In jedem Falle muss das Gas mittels einer Experimentirgasuhr (nach Elster) gemessen werden; dieselbe gestattet Ablesung des Stundenkonsums bei 1 Minute dauernder Beobachtung. Mittels Mikrometerhahns kann nach mehrfachem Probiren der Konsum bis auf 1 l genau eingestellt werden. Sehr zu empfehlen ist die Einschaltung eines Gasdruckreglers (Experimentirregulator nach Elster), welcher indessen nur kleinere Druckschwankungen ausgleicht, eine Kontrole des Gaskonsums nach längerer Unterbrechung des Versuches jedoch nicht ersparen kann[1]). — Wenn die Normalflamme längere Zeit gebrannt hat, ohne ihre Höhe weiter zu ändern (bei der Hefnerlampe ist die Stetigkeit schon nach 10 Minuten erreicht), so kann die Lichtmessung vorgenommen werden. Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man den Photometerwagen behufs mehrerer Einstellungen abwechselnd von links und rechts nach dem neutralen Punkte führt; aus den Ablesungen ist dann das Mittel zu nehmen.

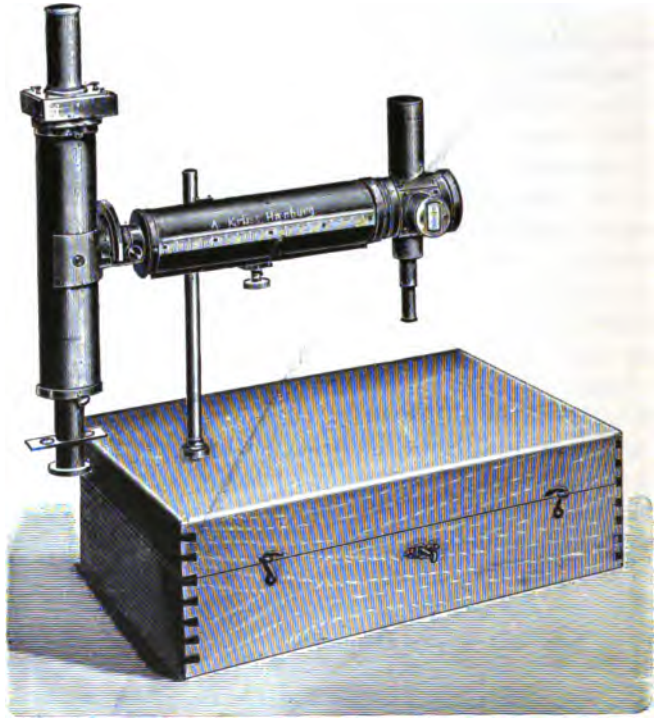
Will man die Anzeige der Photometerbank durch direkte Messung bestätigen, so sind die Entfernungen der beiden Lichtquellen bis zum Photometerschirm mittels des Maassstabes auszumessen und die Längen zu quadratiren; die Lichtstärken verhalten sich dann (nach S. 635) umgekehrt wie die Quadrate der zugehörigen Entfernungen[2]).

[1]) Gänzlich zu verwerfen ist es, den einmal als richtig befundenen Gaskonsum bei gleichzeitig ermitteltem Druck hinter der Gasuhr für fernere Versuche einfach durch Einstellung auf diesen Gasdruck reguliren zu wollen, da der Konsum eines Brenners ausser vom Druck noch vom spec. Gewicht des Gases abhängig ist, indem das relativ leichte Gas erheblich rascher ausströmt als das schwerere bei demselben Druck.

[2]) Vergl. auch „Vorschriften für das Photometriren von Leuchtgas; zusammengestellt von der Lichtmess-Kommission des deutschen Vereines von Gas- und Wasserfachmännern“. Journ. f. Gasbel. 1898, S. 828 ff.

Zur Bestimmung der ***Helligkeit beleuchteter Flächen*** dient das Photometer von Weber (Fig. 115), dessen Princip an der schematischen Zeichnung Fig. 116 erläutert werden soll. An dem horizontalen, am Stativ befestigten Rohre *A* ist das Rohr *B* drehbar angeordnet, durch welches vom Okular *O* aus die zu prüfende Fläche betrachtet werden kann. Gleichzeitig erblickt der Beschauer in Folge totaler Reflexion durch Prisma *P* auch das Licht der Benzinkerze *L*, deren Leuchtkraft durch besonderen Versuch zu ermitteln und konstant zu erhalten ist, indem

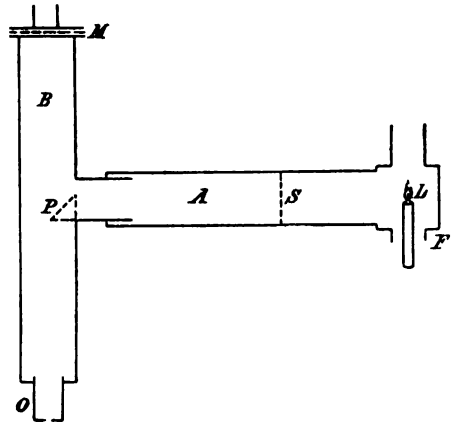
Fig. 115.



man die Flammenhöhe nach einem am Tubus *F* angebrachten Flammenmesser mit Mattglasskala regelt. Dieses Licht beleuchtet die Milchglasplatte *S*, welche im Rohre *A* durch ein Getriebe verschiebbar ist, unter Markirung der Entfernung vom Licht an einer Millimeterskala. Man hat es also leicht in der Hand, durch Verschiebung der Milchglasplatte gleiche Helligkeit im ganzen Gesichtsfeld herzustellen, und weiss dann, dass die Helligkeit der zu prüfenden Fläche der bekannten Helligkeit der Milchglasplatte gleich ist. Bei der Photometrirung stark beleuchteter Flächen bedarf es der Abblendung, zu welchem Ende vor die Oeffnung

des Rohres *B* Milchglasplatten *M* von verschiedener Durchsichtigkeit, aber bekannten Lichtabsorptionskonstanten *C* eingeschaltet werden. — Sollte die vorgeschriebene Flammenhöhe der Vergleichskerze (2 cm) im Augenblick der Einstellung nicht ganz genau innegehalten sein, so ist eine Korrektion λ in Rechnung zu setzen, welche für je 1 mm Abweichung dem Werth von 1 % entspricht.

Fig. 116.



Bei Ausführung des Versuches ist darauf zu achten, dass das Beobachtungsrohr *B* womöglich senkrecht gegen die zu prüfende Fläche gerichtet wird und dass der Apparat selbst keinen Schatten wirft. Wenn die Lichtwirkung z. B. einer Strassenlaterne geprüft werden soll, so setzt man eine weisse Fläche, etwa einen Bogen Zeichenpapier, dem Lichte aus und photometrirt nun deren Helligkeit.

Das Ergebniss der Beobachtung wird in der Regel in Meterkerzen ausgedrückt, d. i. die Helligkeit, welche eine Fläche durch die Beleuchtung von der Lichteinheit aus 1 m Entfernung erhält.

Hat man z. B. nach erzielter Helligkeitsgleichheit an der Skala *r* mm abgelesen bei gleichzeitiger Abblendung der Fläche durch Milchglasplatten von der Absorptionskonstanten *C*, so beträgt die Helligkeit in Meterkerzen $H = C \frac{\lambda}{r^2} 10000$.

Da der Apparat vorzüglich zur Helligkeitsbestimmung in Strassen, Plätzen u. s. w. dient, so ist er für den bequemen Transport in einen Kasten untergebracht, auf welchen die Stativstange aufgeschraubt werden kann.

G. Heizwerth des Gases.

a) Die Berechnung des Heizwerthes von Gasgemischen aus den Verbrennungswärmen der procentisch bestimmten Einzelbestandtheile liefert, bei genügender Kenntniss der letzteren, zuverlässigere Ergebnisse als direkte experimentelle Bestimmung. Sie ist daher besonders am Platze zur Ermittelung des Heizwerthes von unkarburirtem Wassergas, Generatorgas, Mischgas, Halbwassergas im Hinblick auf deren einfache Zusammensetzung. Für Leuchtgas wird diese Art der Berechnung nur dann zu einwandfreien Ergebnissen führen, wenn man die in demselben

vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffe im Einzelnen näher kennt, insbesondere die Menge der eigentlichen gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffe (Aethylen nebst Homologen, $C_n H_{2n}$) neben den dampfförmigen (Benzol nebst Homologen, $C_n H_{2n-6}$), da die Verbrennungswärmen der beiden Gruppen erheblich auseinanderliegen (für 1 cbm Aethylen 15050 Kal.; 1 cbm Propylen 22450 Kal.; 1 cbm Benzoldampf 35170 Kal.). Auf Grund vereinzelter Untersuchungen kann man annehmen, dass sich Propylen nebst höheren Homologen neben Aethylen im Verhältniss 1 : 4 vorfindet; in dieser Voraussetzung ist die Verbrennungswärme von 1 cbm Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe ($C_n H_{2n}$) im Leuchtgas 16530 Kal.

Hiernach berechnete sich aus der Analyse der Heizwerth eines Gasgemisches, bezogen auf 760 mm Barometerstand und 15° C. (Reduktionsfaktor $\frac{273}{273+15} = 0{,}95$), zu

$$(30{,}6\,H + 30{,}0\,CO + 95{,}8\,CH_4 + 165{,}3\,C_n H_{2n} + 351{,}7\,C_n H_{2n-6})\,\frac{95}{100}\,\text{Kal.};$$

wobei man sich den bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampf, unter Abgabe seiner latenten Wärme in tropfbar flüssiger Form, abgeschieden und auf 15° abgekühlt zu denken hat (oberer Heizwerth, o. H.).

Eine Differenz von 0,1 % $C_n H_{2n}$ gegen 0,1 % $C_6 H_6$ bedingt einen Fehler von 18,6 Kal., woraus man erkennt, dass für die hier gezeigte Art der Heizwerthberechnung die gesonderte Bestimmung des Benzols nach den besten Methoden (vergl. S. 595) unerlässlich ist.

Verfasser sieht von dem Ergebniss der gesonderten Bestimmung des Benzols für die Berechnung des Heizwerthes ganz ab und ermittelt den letzteren für die Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe aus deren specifischem Gewicht, das seinerseits aus der Analyse der übrigen Bestandtheile und dem experimentell ermittelten spec. Gew. des ursprünglichen Gasgemenges rechnerisch abgeleitet werden kann nach den S. 649 unter H. a. noch zu gebenden Regeln. Der Gedanke geht von der Thatsache aus, dass die Verbrennungswärmen der in Frage kommenden schweren Kohlenwasserstoffe absolut zwar sehr differiren, auf die spec. Gewichtseinheit bezogen aber annähernd die nämlichen sind, nach folgenden Beziehungen:

	a Spec. Gew.	b Verbrennungswärme (o. H.)	$\frac{b}{a}$ Einheiten
Aethylen, $C_2 H_4$	0,9674	15050 Kal.	15550 Kal.
Propylen, $C_3 H_6$	1,4550	22450 -	15490 -
Benzol, $C_6 H_6$	2,7041	35170 -	13010 -

Mittlere Verbrennungswärme auf die spec. Gewichtseinheit = 14680 Kal.

Man findet also die gesuchte Verbrennungswärme von 1 cbm der schweren Kohlenwasserstoffe $C_n H_m$ aus dem rechnerisch abgeleiteten spec. Gewicht s derselben (s. unter H. a), spec. Gewicht) nach dem einfachen Ausdruck:

$$\text{Verbrennungswärme} = s \,.\, 14680 \text{ Kal.}$$

Hiernach berechnet sich der Heizwerth eines Gases (bei 15° C.) nach der allgemeinen Formel:

$$(30{,}6\ H + 30{,}0\ CO + 95{,}8\ CH_4 + 146{,}8\,.\,s\,.\,C_n H_m)\ 0{,}95 \text{ Kal. (o. H.)}.$$

An einem Beispiel soll erkannt werden, wie weit die Voraussetzungen, unter denen gerechnet wird, das Endergebniss beeinflussen können.

Berechnetes spec. Gewicht der schweren Kohlenwasserstoffe $C_n H_m$ (vergl. S. 650) . . . . . = 1,8735

Verbrennungswärme derselben = 1,8735 × 146,8 . . . = 275,10 Kal.

ferner:

Zus. des Gases in Volumproc.		Verbrennungswärme
H	= 53,9	53,9 × 30,6 = 1679,3
CO	= 8,0	8,0 × 30,0 = 240,0
CH_4	= 30,7	30,7 × 95,8 = 2841,1
$C_n H_m$	= 3,5	3,5 × 275,1 = 825,3
		5585,7 Kal. × $\frac{95}{100}$ = 5371,4 Kal.

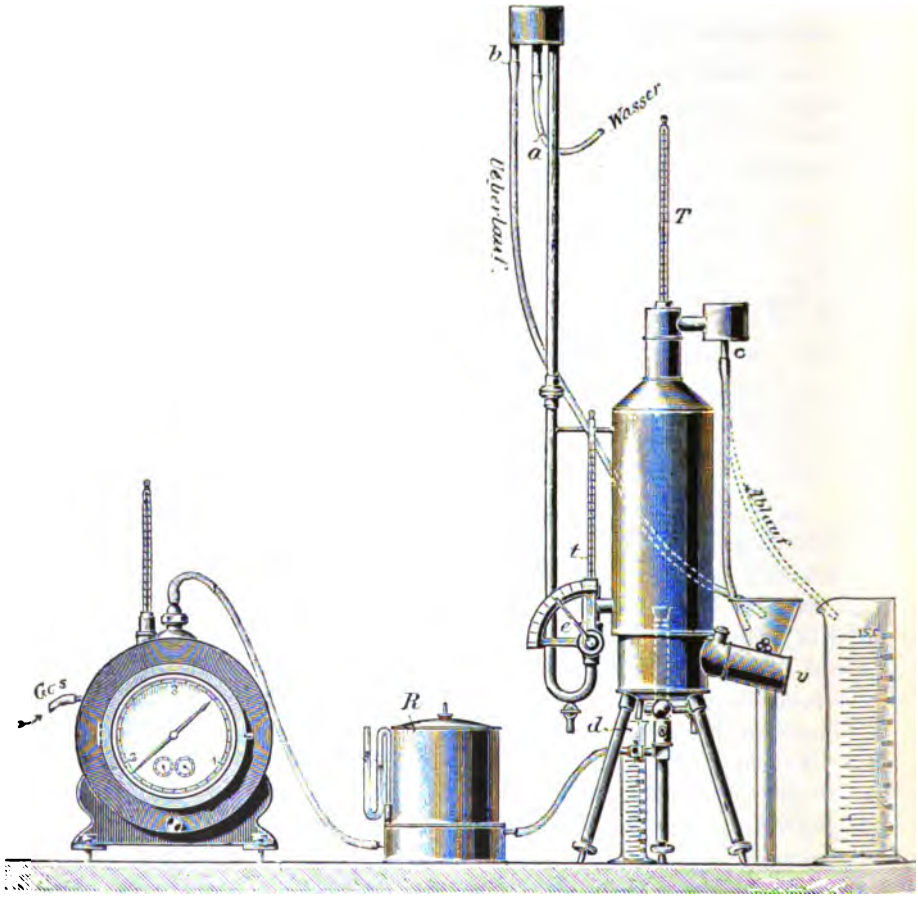
Im ungünstigsten Falle, der sich der Voraussetzung entgegenstellen könnte, wenn nämlich nicht ein gleichförmiges Gemisch von Aethylen und Benzol, sondern nur das eine von beiden vorhanden wäre, würde das Resultat der Berechnung nach der einen oder anderen Richtung um 77 Kal. abweichen. In der That zeigen nach des Verfassers bisherigen Aufzeichnungen die rechnerisch festgestellten Heizwerthe von Leuchtgas überraschend gute Uebereinstimmung mit den auf experimentellem Wege gewonnenen Werthen.

b) Zur experimentellen Heizwerthbestimmung dienende Apparate sind bereits Bd. I, S. 213 beschrieben worden, und sei auf das dort Angegebene verwiesen. Zum Kalorimeter von Junkers, das sich rasch Verbreitung verschafft hat und mit Recht fast ausschliesslich in Anwendung kommt, bleibt bezüglich des praktischen Gebrauchs noch einiges nachzutragen, und geben wir gleichzeitig die Ansicht des Apparates, Fig. 117, wie er beim Versuch Aufstellung findet.

Das den Apparat durchfliessende Wasser wird am besten einem grösseren Reservoir entnommen, in welchem es gleichmässig gemischt ist, da Leitungswasser oft erhebliche Temperaturschwankungen innerhalb kurzer Zeit aufweist. Verf. bedient sich hierzu eines etwa 60 l fassenden

Hochbehälters aus Zinkblech mit Wasserstandglas und Ueberlauf. Die Wasserleitung mündet durch den Boden in das Gefäss, so dass beim Füllen das Wasser in heftig wallende Bewegung geräth und vollkommen gemischt wird. Bei der Entnahme, die am nämlichen Zuleitungsrohr mittels Abzweigung oberhalb des Wasserleitungshahnes erfolgt, fliesst das Wasser bis auf den letzten Tropfen bei konstanter Temperatur ab.

Fig. 117.



Der Einlauf durch Schlauch *a* ist so zu reguliren, dass stets ein Ueberschuss aus dem Ueberlauf *b* fortfliesst. Durch Einstellung des Hahnes *e* regulirt man die Durchflussgeschwindigkeit des hier eintretenden und bei *c* den Apparat wieder verlassenden Wassers auf etwa 1 l, bei gleichzeitiger einmaliger Umdrehung des Zeigers der Gasuhr (entsprechend 3 l verbranntem Gas). Der Gasstrom selbst passirt den Regler *R* zur

Erhaltung konstanter Geschwindigkeit (etwa 200 l die Stunde). Es empfiehlt sich, zur Erlangung eines guten Durchschnittswerthes etwa 30 l Gas zur Verbrennung zu bringen, entsprechend 10 Umdrehungen des Zeigers der Gasuhr. Gaskonsum und Wasserzufluss sind derart einzustellen, dass die im Arbeitsraum herrschende Temperatur möglichst in der Mitte liegt zwischen dem Temperaturunterschied des zu- und abfliessenden Wassers. Die am Stutzen *v* austretenden Verbrennungsgase sollen womöglich bis auf die Zimmertemperatur abgekühlt sein, damit sie nur noch mit der jener Temperatur entsprechenden Feuchtigkeit gesättigt sind. Der eigentliche Versuch kann beginnen, sobald das Thermometer *T* die maximale Temperatur zeigt. Inzwischen hat sich im Innern des Apparates auch so viel Kondenswasser gesammelt, dass dasselbe in nahezu konstanter Menge durch den Stutzen bei *d* abtropft. Zum Auffangen des während des Versuches den Apparat passirenden Wassers dient (an Stelle des Messcylinders) eine tarirte Flasche von etwa 15 l Inhalt, in welche man beim Durchgang des Zeigers der Gasuhr durch die Nullstellung rasch den Ablaufschlauch *c* einführt. Um dies sicherer bewerkstelligen zu können, empfiehlt es sich, an den Abflussschlauch *c* ein kleines Kniestück aus Glasrohr zu stecken, das man in den Flaschenhals einhakt. Die Temperaturablesungen an *t* und *T* erfolgen mindestens einmal bei jeder Umdrehung des Zeigers, dazwischen auch diejenige des gemessenen Gases an der Gasuhr; ausserdem ist der Barometerstand zu notiren. Nach der zehnten Umdrehung des Zeigers wird der Schlauch rasch wieder von der Flasche fortgezogen. Die Menge des aufgefangenen Wassers ist auf der Wage zu ermitteln. — Zur Auffangung des Kondenswassers im Messcylinder *d* stellt man diesen im Augenblick des zweiten Zeigerdurchgangs unter den Ausflussstutzen und zieht ihn wieder fort beim elften Durchgang, so dass man also das gleichfalls aus 30 l Gas herrührende Kondenswasser erhält.

Aus den abgelesenen Daten

G Menge des verbrannten Gases in Litern;

W Menge des gleichzeitig aufgefangenen Wassers in Gramm;

T durchschnittliche Differenz der Temperaturen des zu- und abfliessenden Wassers

berechnet sich der Heizwerth H von 1 cbm des Gases:

I. $$H = \frac{W \cdot T}{G} \text{ Kal. (oberer Heizwerth).}$$

Für praktische Fälle, bei welchen der durch die Verbrennung gebildete Wasserdampf nicht bis zur Kondensation abgekühlt wird und also seine latente Wärme mit den Verbrennungsprodukten verloren geht, sind zur Ermittelung des diesen Verhältnissen entsprechenden Heiz-

werthes für je 1 cbm aufgefangenes Kondenswasser 600 Kal. in Abzug zu bringen; es ist dann:

II. $$H = \frac{W \cdot T - 600\ aq}{G}$$ Kal. (unterer Heizwerth).

Von erheblichem Einfluss sind Druck (Atmosphärendruck h) und Temperatur (t) des Gases, welche namentlich bei vergleichsweisen Bestimmungen nie vergessen werden dürfen; es wird der untere Heizwerth bei 15° C. und 760 mm Barometerstand

III. $$H = \frac{W \cdot T - 600\ aq}{G} \cdot \frac{273 + t}{288} \cdot \frac{760}{h}$$ Kal.

Weiterer Korrektionen bedarf es bei dem Apparate nicht; wenn man die vorgezeichneten Bedingungen beim Versuch innehält, so sind die Resultate durchaus befriedigend. Insbesondere ist auch thunlichst darauf zu achten, dass im Arbeitsraum ähnliche Temperaturverhältnisse herrschen, wie es beim gasanalytischen Arbeiten erforderlich ist.

Als Beispiel einer Leuchtgasprüfung seien folgende Versuchsdaten angenommen:

Verbrannte Gasmenge	30 l
Erwärmtes Wasser	10348 g
Temperaturzunahme desselben (aus 10 Ablesungen)	15,38° C.
Aus 30 l Gas gewonnenes Kondenswasser (aq.)	26 ccm
Temperatur des Gases	22° C.
Barometerstand	771 mm

Dann ist nach den drei oben gegebenen Gleichungen der Heizwerth von 1 cbm Gas:

nach I. $H = 5304{,}7$ Kal. (oberer Heizwerth, unkorrigirt)
- II. $H = 4784{,}7$ - (unterer Heizwerth, unkorrigirt)
- III. $H = 4830{,}9$ - (u. H., bei 15° C. und 760 mm h).

H. Specifisches Gewicht des Gases.

Die Kenntniss des specifischen Gewichtes giebt in mancher Hinsicht werthvolle Hinweise über die Eigenschaften von Gasgemischen, und zählt daher seine Ermittelung, sofern sie durch einfache Hilfsmittel bewerkstelligt werden kann, zu den gebräuchlichsten Untersuchungen. Durch fortlaufende Kontrole der specifischen Gewichte des im Fabrikbetrieb gewonnenen Gases lassen sich, neben dem statistischen Werth, am raschesten Veränderungen in der Zusammensetzung erkennen; doch bleibt es z. B. unentschieden, ob eine Erhöhung des spec. Gewichtes durch Aethylen oder durch Stickstoff verursacht wird, bei der nahen Ueber-

einstimmung der betreffenden Gewichte. Für die Gasabgabe hat die Kenntniss des spec. Gewichtes von Leuchtgas die Bedeutung, dass letzteres aus feiner Brenneröffnung (Auerbrenner) bei dem nämlichen Gasdruck rascher oder langsamer — in grösserer oder kleinerer Menge — ausströmt, je nachdem sein spec. Gewicht höher oder niedriger ist[1]).

Ferner ist zu erinnern an die Bedeutung des spec. Gewichtes für die Anwendung des Gases in der Luftschifffahrt. Endlich gestattet seine genaue Ermittelung Rückschlüsse auf die Menge eines letzten Bestandtheils im Gase, wenn man die übrigen auf analytischem Wege festgestellt hat, was namentlich in Bezug auf die Heizwerthbestimmung von Wichtigkeit ist (s. diese).

a) Berechnung des spec. Gewichtes aus der Analyse. Wie den Heizwerth kann man auch das spec. Gewicht eines Gasgemenges berechnen aus der Analyse, durch Multiplikation des procentischen Gehalts der einzelnen Gase mit den specifischen Gewichten der letzteren:

$$(0{,}0692\ H + 0{,}9671\ CO + 0{,}5530\ CH_4 + 1{,}0650\ C_n H_{2n} + 2{,}7041\ C_n H_{2n-6} + 1{,}5197\ CO_2 + 1{,}1052\ O + 0{,}9701\ N)\ \frac{1}{100},$$

wobei wieder unter $C_n H_{2n}$ ein Mengenverhältniss von Aethylen zu den Homologen von 4 : 1 angenommen ist (vergl. S. 587).

Praktisch wird das spec. Gewicht indessen auf eine der nachfolgend zu beschreibenden Arten besser experimentell zu bestimmen sein, und kann dann die Formel werthvolle Dienste leisten, um das spec. Gewicht der gesammten schweren Kohlenwasserstoffe ($C_n H_m$) ermitteln und weiterhin daraus den volumetrischen Benzoldampfgehalt (nach S. 586) sowie den Heizwerth (s. S. 643) berechnen zu können. Bezeichnet man nämlich wieder mit

H, CO etc. die procentische Zusammensetzung des Gases, mit Ausschluss der schweren Kohlenwasserstoffe;

$C_n H_m$ diese letzteren selbst;

S das experimentell ermittelte spec. Gewicht des Gases;

s das gesuchte spec. Gewicht der schweren Kohlenwasserstoffe;

so ist

$$s = [100\ S - (0{,}0692\ H + 0{,}9671\ CO + 0{,}5530\ CH_4 + 1{,}5197\ CO_2 + 1{,}1052\ O + 0{,}9701\ N)]\ \frac{1}{C_n H_m};$$

[1]) Verfasser fand z. B. den Konsum eines Auerbrenners bei dem nämlichen Gasdruck, 20 mm, aber verschiedenen spec. Gewichten, wie folgt:

spec. Gew.	0,2542	Konsum	87,7 l
- -	0,3886	-	68 -
- -	0,3943	-	69 -
- -	0,4521	-	61,5 -

zum Beispiel:

a Zus. d. Gases in Volumproc. ohne $C_n H_m$	b Spec. Gew.	a . b Einheiten
H = 55,5	0,0692	3,841
CO = 8,4	0,9671	8,123
CH_4 = 29,7	0,5530	16,430
CO_2 = 1,7	1,5197	2,583
O = 0,19	1,1052	0,210
N = 1,2	0,9701	1,164
		32,351

ferner: Spec. Gewicht des Gases = 0,3855
Gehalt an $C_n H_m$ = 3,3 %

somit: $s = \frac{38{,}55 - 32{,}35}{3{,}3} = 1{,}8787$

b) Experimentelle Bestimmung. Für exakte Bestimmungen dient, nach dem Vorgange von Dumas, direkte Auswage des Gases in Glasballons von bekanntem Inhalt[1]). Die Technik bedient sich indessen einfacherer Verfahren.

Eine derartige Methode hat Bunsen[2]) angegeben, beruhend auf der verschiedenen Ausflussgeschwindigkeit gleich grosser Volumina der Gase aus feinen Oeffnungen, wonach sich die spec. Gewichte zweier Gase verhalten wie die Quadrate ihrer Ausflusszeiten. Verglichen mit Luft, wie in praktischen Fällen stets, ist deren spec. Gewicht mit 1 bezeichnet, wodurch es aus der Rechnung ausscheidet; fand man nun die Ausflusszeit des Gases zu g Sekunden, diejenige des gleich grossen Luftvolums zu l Sekunden, so ist

$$\text{spec. Gew. des Gases} = \frac{g^2}{l^2}.$$

a) Schilling's Apparat[3]) zur Bestimmung des spec. Gew., Fig. 118, ist aus dem Bunsen'schen Apparat hervorgegangen, den er vollständig verdrängt hat. In einem etwa 40 cm hohen Standglas *A* hängt der Cylinder *B*, oben von der Metallfassung *r* gehalten (die sich mit 3 Armen über den Rand des Standglases legt und auch das Thermometer *t* trägt), unten frei ausmündend, ohne ganz den Boden zu berühren, auch hier durch Metallfassung mit 3 Armen centrirt. Für die Zu- und Ableitung des Gases dienen die auf die Metallfassung *r* aufgesetzten Röhren *a* und *b* mit Hähnen und Schlauchtüllen zum Anschluss von Gummischläuchen.

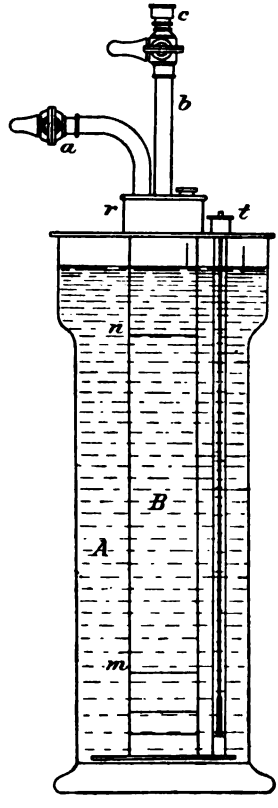
[1]) Kohlrausch, prakt. Physik; vergl. auch Slaby, Journ. f. Gasb. 1890, S. 157.

[2]) Gasometrische Methoden S. 185.

[3]) Schilling, Handbuch f. Gasbel., III. Aufl., S. 101.

Der Hahn von *b* ist Zweiwegehahn; er kann so gestellt werden, dass das Gas seinen Weg durch die Tülle nimmt, andererseits kann man es durch den aufgeschraubten Kopf *c* austreten lassen. Dieser letztere enthält als horizontalen Abschluss ein dünnes Platinscheibchen mit äusserst feiner Oeffnung in der Mitte, die durch Einstechen mittels einer Nadel und wieder Aushämmern des Bleches gewonnen ist. Zum Schutz vor Verstaubung u. s. w. wird auf den Kopf *c* bei Nichtgebrauch des Apparates eine Kappe aufgeschraubt.

Fig. 118.



Zum Versuch muss das Gefäss mit temperirtem Wasser so weit gefüllt sein, dass dieses auch Platz hat, wenn der eingehängte Cylinder *B* mit Luft gefüllt ist. Sobald sich das Wasser beruhigt hat, schreitet man zur Beobachtung der Ausflusszeit des Luftvolumens zwischen den Marken *m* und *n*, welche rings um die Cylinder laufen. Man dreht also den Ausflusshahn an *b* in die senkrechte Stellung, welche den Weg durch den Kopf *c* frei giebt. Der im unteren Theil des Cylinders *B* stehende Flüssigkeitsspiegel beginnt jetzt zu steigen, indem er die Luft verdrängt. Man visirt die untere Marke *m* mit der Sekundenuhr in der Hand, deren Arretirung man im Augenblick des Durchgangs vom Meniskus durch die Marke löst. Sobald der Meniskus auch die obere Marke passirt, wird die Uhr wieder arretirt, die Zeit abgelesen. — Ohne Verzug verdrängt man dann den Luftrest im Cylinder durch das zu untersuchende Gas, indem man die Leitungen *a* und *b* nach den anzuschliessenden Schlauchleitungen freigiebt und das Gas etwa 2 Minuten hindurchströmen lässt. Durch langsames, fast vollständiges Herausheben und Senken des Cylinders *B* aus und in die Flüssigkeit lässt sich die Luftverdrängung befördern. Schliesslich dreht man den Ausgangshahn bei *b* zu (wie auf der Abbildung dargestellt), hebt den Cylinder noch einmal hoch, um ihn ganz mit Gas zu füllen, schliesst den Zuleitungshahn von *a* und bringt den Cylinder wieder in seine Ruhelage. Man lässt dann nach Beruhigung des Wassers das Gas aus der feinen Oeffnung bei *c* genau unter den nämlichen Beobachtungen austreten, wie vorhin die Luft, indem man also die Ausflusszeit des gleichen, zwischen den

Marken m und n abgemessenen Gasvolumens bestimmt. Die Berechnung des spec. Gewichtes erfolgt dann nach der bereits gegebenen Formel.

Da Luft und Gas hinsichtlich ihres Feuchtigkeitsgehaltes unter den nämlichen Bedingungen beobachtet werden, nämlich im mit Wasser gesättigten Zustand, und da ferner beide die nämlichen Temperaturen des Sperrwassers besitzen, so fällt jede Korrektion hinsichtlich der Tension des Wasserdampfes und Temperatur fort. Es empfiehlt sich aber, die Temperatur am Thermometer t vor und nach dem Versuch zu beobachten, um überzeugt zu sein, dass keine Veränderung derselben stattgefunden hat. Für genauere Bestimmungen empfiehlt sich eine Wiederholung des Versuches; die entsprechenden Zeitbeobachtungen sollen nicht mehr als 0,2 Sekunden von einander abweichen. Das Resultat einer Bestimmung des spec. Gew. von Leuchtgas stellt sich wie folgt dar:

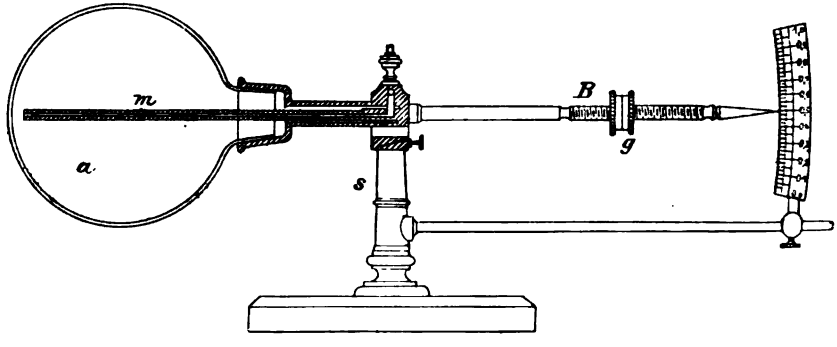
Beobachtete Ausflusszeit für Gas = 2'25,1'' = 145,1''

- - - Luft = 3'40,8'' = 220,8''

$$\text{spec. Gew.} = \frac{145{,}1^2}{220{,}8^2} = 0{,}4321.$$

Die mit dem Schilling'schen Apparat gefundenen Werthe sind bis auf die dritte Decimale zuverlässig, und ist diese Methode der Bestimmung des spec. Gew. immer heranzuziehen, wo es auf Genauigkeit ankommt, wie für die Zwecke der Heizwerthbestimmung.

Fig. 119.

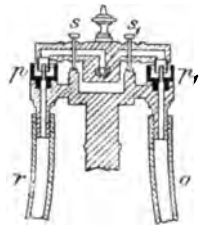


β) Die Lux'sche Gaswage[1]), deren Konstruktion, Fig. 119 u. 120, gezeigt werden soll (älterer Typ), ist ein im Gaswerksbetrieb viel gebräuchlicher Apparat, da er das spec. Gew. des Gases direkt angiebt. Er beruht auf dem einfachen Princip der direkten Auswägung gleicher Luftvolumina und Gasvolumina, deren Gewichtsdifferenz empirisch als

[1]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 251.

spec. Gew. (Luft = 1) auf einer Skala durch den Ausschlag der Wage angezeigt wird. Die kugelige Glocke *a*, welche aus Glas sein kann, balancirt mit dem Balken *B* auf dem Ständer *S* mittels zweier Stahlspitzen *s s*, welche in konisch vertiefte Stahllager eingreifen. Das gabelförmige Ende des Ständers trägt die Gaszu- und -ableitung *r*, *o*, welche über den mit Quecksilber gefüllten Näpfchen *p* p_1 ausmünden. Ueber diesen Ausmündungen spielen zwei vom Wagebalken ausgehende und normal zu seiner Schwingungsebene gerichtete Röhrchen, deren knieförmig abgebogene Enden unter Quecksilbertauchung der Näpfchen *p* p_1 mit der Gaszu- und -ableitung des Ständers in Verbindung stehen, ohne die Beweglichkeit des Wagebalkens zu hindern. Das eine der Röhrchen leitet das Gas durch das centrale Rohr *m* in die Glocke *a*, das andere leitet es wieder aus der Glocke und dem Wagebalken ab. Zur Adjustirung der Wage, deren Glocke zunächst mit Luft gefüllt zu denken ist, verschiebt man das Gegengewicht *g* so lange, bis die Spitze des Zeigers auf Bezeichnung 1 der Bogenskala weist, wodurch das spec. Gew. der Luft = 1 markirt sein soll. Darauf wird reines Wasserstoffgas bis zur völligen Verdrängung der Luft durch den Apparat geleitet und der jetzige Punkt der Zeigerstellung mit 0,07 bezeichnet (entsprechend dem spec. Gew. 0,069 des Wasserstoffes). Die Bogenstrecke zwischen den so gewonnenen Marken wird in 70 gleiche Theile getheilt, deren jeder also einem spec. Gewicht von 0,01 entspricht. Es ist ohne Weiteres zu erkennen, wie mit der so justirten Wage jedes unter 1,00 liegende spec. Gew. eines Gases direkt zur Anzeige gebracht werden kann.

Fig. 120.

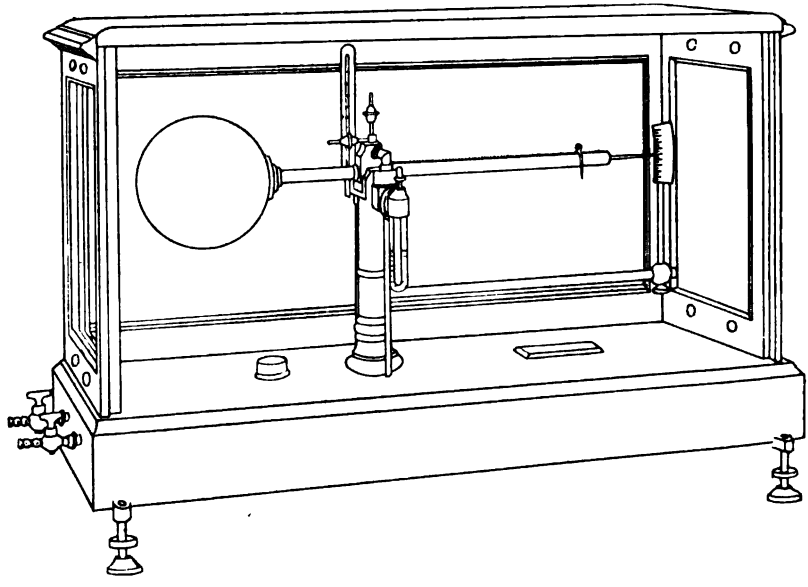


Eine Modifikation und Verbesserung des Apparates, insbesondere gebaut für die Bestimmung des spec. Gew. von Leuchtgas, wird durch Fig. 121 dargestellt. Die Wage ist in einem verschliessbaren Glaskasten montirt, die Gaszu- und -ableitung erfolgt durch zwei mit Schlauchtülle und Hahn versehene Röhren von einer Schmalseite des Wägekastens aus. Der Wagebalken ist in 100 Theile getheilt und von 10 zu 10 Theilen, vom Drehpunkt an gerechnet, mit den Bezeichnungen 0,0 — 0,1 — 0,2 .... —1,0 versehen. Er trägt einen aus Nickel gefertigten Reiter. Der Gradbogen ist in 50 Theile getheilt, deren mittelster die Nullmarke darstellt, während nach oben und unten von 10 zu 10 Theilen die Bezeichnungen 0,1 — 0,2 etc. stehen. Die Bezeichnungen unterhalb der Nullmarke gelten als negative Werthe.

Zum Gebrauch muss man der Wage einen festen, Erschütterungen nicht ausgesetzten Standort geben, an welchem sie auch von direktem

Sonnenlicht nicht getroffen wird und überhaupt keinen schroffen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Mittels der Stellschrauben und unter Beobachtung einer am Kastenboden befestigten Dosenlibelle wird sie genau wagerecht eingestellt. In der Ruhe sitzt der Wagebalken fest auf dem Ständer; er wird aber aus der Arretirung freigegeben, indem man eine an der rechten Schmalseite des Kastens befindliche Handscheibe dreht. Wenn die Glocke mit Luft gefüllt ist und der Reiter auf der äussersten Marke 1 sitzt, so muss der Zeiger genau auf die Nullmarke einspielen. Durch Ausbalancirung des Wagebalkens mittels des horizontal verschiebbaren Mutterschräubchens, das links über der

Fig. 121.



Mitte des Balkens sichtbar ist, kann die gewünschte Anzeige eingestellt werden. Zur weiteren Adjustirung setzt man den Reiter auf den Theilstrich 0,8 des Balkens. Hat die Wage die richtige Empfindlichkeit, so soll jedem Grad auf dem Balken auch ein Grad des Bogens entsprechen; es muss also nunmehr der Zeiger sich auf + 0,2 des Bogens einstellen. Diese Regulirung wird mittels des vertikal verschiebbaren Mutterschräubchens über der Mitte des Wagebalkens bewerkstelligt.

Soll nun das spec. Gew. eines Gases ermittelt werden, so verdrängt man durch dasselbe die Luft aus der Wage, was nach 5 Minuten langem Hindurchleiten als sicher erreicht angesehen werden kann, und setzt den Reiter auf die dem vermutheten spec. Gew. nahekommende

Anzeige, beispielsweise auf 0,4. Sodann hebt man die Arretirung auf und liest die Anzeige am Gradbogen ab, auf welche sich der Zeiger nach mehrmaligem Auf- und Niederpendeln einstellt. Diese Anzeige ist zu der Reiterstellung hinzuzuzählen bezw. abzuziehen, um auch die zweite Decimale des spec. Gew. zu erfahren. Sie war z. B. — 0,01, so ist das spec. Gew. 0,4 — 0,01 = 0,39.

Die Ablesung der dritten Decimale kann noch geschätzt werden; grössere Genauigkeit der Bestimmung darf jedoch nicht erwartet werden.

Gleichwohl ist für den Apparat eine Korrektionstabelle für Barometerstand und Temperatur vorgesehen, welche das Resultat bis auf die vierte Stelle beeinflussen. Eine derartige Korrektion wird erforderlich im Hinblick auf die Eigenart der Wage. Denn steigt z. B. der Atmosphärendruck, so wird hierdurch sowohl das Gas in der Glocke der Wage als auch die umgebende Luft zusammengepresst; das Gewicht des Kugelinhaltes steigt also, aber auch das Gewicht der von der Kugel verdrängten Luft. Einestheils wird also diese Seite der Wage schwerer, indem das Gewicht des Gases zunimmt; andererseits wird sie leichter im Verhältniss des verstärkten Auftriebes der schwerer gewordenen Luft. Die absolute Gewichtszunahme ist aber bei Luft grösser als bei Gas, entsprechend den Unterschieden der spec. Gewichte; bei zunehmendem Druck wird daher die das Gas enthaltende Kugel der Wage leichter, bei abnehmendem Druck schwerer, und es muss dem durch die Korrektion Rechnung getragen werden, nach welcher für jedes Millimeter Druck über 760 mm der Werth 0,0007 addirt werden, ferner für jeden Grad über 15° C. der Werth 0,002 subtrahirt werden muss, und umgekehrt.

Beispielsweise wurde das spec. Gew. eines Gases auf der Wage bei 28° C. und 775 mm Barometerstand gefunden zu + 0,41

$$\begin{aligned} 775 - 760 = 15;\ &+ 0{,}0007 \,.\, 15 = + 0{,}0105 \\ 28 - 15 = 13;\ &- 0{,}002 \,.\, 13 = - 0{,}0260 = - 0{,}0155 \\ &\text{korrigirtes spec. Gew.} = 0{,}3945. \end{aligned}$$

Eine dem Apparat beigegebene Tabelle enthält die zwischen 0 bis 30° C. und 730 bis 790 mm liegenden Korrektionswerthe in einen einzigen Berichtigungswerth zusammengezogen, der nur abgelesen zu werden braucht und jede weitere Ausrechnung überflüssig macht. Doch hat die Tafel nur Giltigkeit für Gase vom spec. Gew. 0,4 bis 0,5.

Für rasch aufeinanderfolgende Bestimmungen liefert der Apparat befriedigende Resultate, sofern nicht mehr als 2 Decimalen der spec. Gew. verlangt werden. Nach längerer Unterbrechung — von einem Tag auf den anderen — wird in der Regel eine neue Justirung nöthig, was die Bestimmung etwas umständlich macht; wohl hauptsächlich veranlasst durch die verschiedene Ausdehnung der ungleichen Arme des

Wagebalkens bei Temperaturveränderungen, auf welche bei dem Apparat nicht Rücksicht genommen ist.

γ) Apparat von Krell[1]). Aeusserst rasch und für die praktischen Bedürfnisse der Gasfabriken mit hinreichender Sicherheit lässt sich das spec. Gew. von Gasen mittels dieses Apparates bestimmen. Derselbe besteht, nach Fig. 122, in der Hauptsache aus einem Mikromanometer, mit welchem Druckdifferenzen von 0,0025 mm Wassersäule noch gemessen werden können. Dasselbe wird gebildet durch Dose *a* mit seitlich unter einer Steigung von 1 : 400 eingesetzter Glasröhre *c* als eigentlicher Manometerröhre. Die Dose enthält Alkohol vom spec. Gew. 0,8 als Sperrflüssigkeit, die auch in die Manometerröhre um ein Weniges hineinragt; bei der geringsten Druckdifferenz wird der Flüssigkeitsfaden im einen oder anderen Sinne verschoben. Während nun einerseits der Dosenraum durch Stutzen *l* mit der Aussenluft in Verbindung steht, schliesst sich an das freie Ende der Manometerröhre durch Gummischlauch ein 2 m hohes Standrohr *e* aus Metall an, gegen welches das Manometer jedoch mittels des Dreiweghahnes *i* abgesperrt und gleichzeitig mit der Aussenluft in Verbindung gesetzt werden kann; in diesem Falle zeigt also das Manometer Atmosphärendruck an, d. h. der Meniskus des Flüssigkeitsfadens befindet sich in Null-Stellung. — Nun kann man durch einen anderen Hahn, *h*, die Standröhre von unten mit dem zu prüfenden Gase füllen; der Ueberschuss bläst oben, bei *f*, ab. Die beiden Hähne *i* und *h* stehen mittels paralleler Führung in zwangsweiser Verbindung; durch ein und dieselbe Bewegung können sie derart umgestellt werden, dass die Gaszuleitung *h* geschlossen und gleichzeitig die Kommunikation zwischen Manometerrohr und dem mit Gas gefüllten Standrohr bei *i* hergestellt wird. Jetzt steht also das Mikromanometer einerseits (bei *l*) unter Atmosphärendruck, andererseits unter dem Druck der 2 m hohen Gassäule im Standrohr, plus dem noch darüber liegenden atmosphärischen Druck, im Ganzen aber unter einem Minusdruck, dessen Grösse von dem Gewicht des Gases abhängt. Der Flüssigkeitsfaden wird daher nach Maassgabe dieses Grössenunterschiedes in der Manometerröhre verschoben werden; eine empirische Skalenanordnung gestattet direkte Ablesung des spec. Gewichtes.

Diese Bestimmung kann ohne jegliche Uebung in einer halben Minute zur Ausführung gebracht werden. Die Resultate stimmen bis auf die zweite Decimale überein mit denjenigen, welche mittels des Schilling'schen Apparates erhalten werden[2]). — Verfertiger des Apparates ist die Firma Jul. Pintsch, Berlin.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1899, S. 212.

[2]) Nach privater Mittheilung der Beobachtungen am Nürnberger Gaswerk.

Fig. 122.

IV. Gasreinigungsmasse.

a) Frische Masse.

Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs aus dem Rohgas, dessen Gehalt 2 bis 4 % beträgt, dient auf dem Kontinent als sogenannte Reinigungsmasse ganz allgemein natürliches oder künstliches Eisenoxydhydrat, gelegentlich auch Braunsteinabgänge. Die Masse wird nicht selten mit Sägemehl vermengt, um in den Reinigerkästen dem Gas keinen zu grossen Widerstand entgegenzusetzen. Durch Auslüften der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Masse in Gegenwart von Wasser regenerirt sich Oxydhydrat unter Abscheidung von Schwefel, und es hängt nun der Werth einer Masse für den Reinigungsbetrieb davon ab, wie oft dieselbe regenerirt werden kann und wieviel Schwefel im Ganzen sie aufzunehmen vermag, bevor sie praktisch unbrauchbar wird. Der Eisenoxydgehalt einer Masse ist keineswegs ausschlaggebend in dieser Frage; einmal, weil nur hydratisirtes Oxyd die gewünschte Wirkung hat, dessen Menge sich analytisch nicht einmal feststellen lässt, wenn organische Substanz zugegen ist, wie gewöhnlich; sodann, weil die physikalische Beschaffenheit der Masse — deren Lockerungsgrad — von bedeutendstem Einfluss auf die Absorptionsfähigkeit ist; endlich die Reaktion. Saure Massen, wie gewisse Rasenerze, beginnen erst dann „anzugreifen", wenn sie durch Ammoniak aus dem Rohgas alkalisch geworden sind. In gewissen Fällen mag jedoch die chemische Analyse schätzbare Anhaltspunkte über den zu prüfenden Werth von Reinigungsmasse zu bieten; so z. B., wenn es sich um den Vergleich handelt von gleichartigen Materialien entweder des nämlichen Fundorts oder der nämlichen Art der künstlichen Herstellung, insbesondere, da die Eisenoxydgehalte innerhalb sehr weiter Grenzen — von 40 bis 80 % — schwanken können[1]). Für alle anderen Fälle — und in zuverlässigster Weise auch für diesen einen — lässt sich der Wirkungswerth der Masse nur durch besondere, dem praktischen Betrieb möglichst angepasste Versuche ermitteln, indem man nämlich feststellt, wieviel Schwefelwasserstoff die Probe zu absorbiren vermag.

1. Feuchtigkeit bestimmt man an einer guten Durchschnittsprobe von 200 bis 300 g, die auf einem Papier ausgebreitet mehrere Stunden über kleiner Flamme bei etwa 80° getrocknet wird und dann so lange an der Luft liegen bleibt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich die Luftfeuchtigkeit.

2. Eisenoxyd und -oxydul. Die lufttrockene Masse wird zur Entnahme einer kleineren Durchschnittsprobe bis auf den letzten Rest

[1]) Bunte, Journ. f. Gasbel. 1887, S. 1064.

durch ein 360 Maschensieb (Angabe der Maschenzahl pro 1 qcm) gegeben. Ein Theil davon — etwa 6 g — wird im Mörser aufs feinste pulverisirt und dient nun zur weiteren Untersuchung.

2,5 g des Pulvers werden zur Zerstörung organischer Substanz ausgeglüht und sodann in einer Porzellanschale mittels Salzsäure gelöst unter schliesslichem Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat. Man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und filtrirt von Kieselsäure und unlöslichen Beimengungen in einen 250 ccm-Kolben, den man bis zur Marke füllt. Hiervon werden 100 ccm, entsprechend 1 g Substanz, entnommen und mittels Zinnchlorürlösung titrirt, um die Gesammtmenge des Eisens als Eisenoxyd zu erfahren. Näheres über die titrimetrische Bestimmung enthält das Kapitel „Eisen". (Vergl. auch Fresenius, quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. I, S. 288.)

Zur gesonderten Ermittelung des Oxyds löst man wieder 2,5 g Substanz mittels Salzsäure, aber diesmal in dem 250 ccm-Kolben unter Hindurchleiten von Kohlensäure, um jede Oxydation auszuschliessen. Nach vollständiger Lösung und Abkühlung füllt man bis zur Marke, lässt absitzen und titrirt von der geklärten Flüssigkeit 100 ccm mittels Zinnchlorür, wie bei der ersten Bestimmung, wobei sich aber das Oxydul nicht betheiligt. Letzteres ergiebt sich aus der Differenz der beiden Bestimmungen, indem man die restirende Eisenoxydmenge mit 0,9 multiplicirt.

3. Schwefelwasserstoffabsorption. Zur vergleichsweisen Werthbestimmung verschiedener Massen behandelt man die Proben mit Schwefelwasserstoff bezw. Rohgas und bestimmt dann den ausgeschiedenen Schwefel, eventuell nach mehrmaliger Regeneration.

a) Zur Schwefelung der Masse mit Rohgas dient nach Knublauch[1]) die folgende Apparatur. Auf einer horizontalen eisernen Röhre sind 5 vertikale Rohre nebeneinander eingeschraubt, so dass dieselben leicht herausgenommen werden können. Dieselben haben einen inneren Durchmesser von etwa 50 mm und eine Höhe von 60 cm; jede derselben fasst ungefähr $^3/_4$ kg Masse, die durch ein Quersieb im unteren Theil festgehalten wird. Oben sind die Röhren mit Hähnen versehen, von welchen Schlauchverbindungen mit Glasrohr in ein Gefäss mit Wasser führen. — Die zu vergleichenden Proben, im Originalzustand (feucht), werden zerkleinert, je 1 kg mit 100 g Sägemehl vermischt und in die Röhren gefüllt. Der Apparat wird nun hinter den Scrubbern bezw. vor den Reinigerkästen an das Röhrensystem der Gasanstalt angeschlossen und das Rohgas langsam hindurchgeleitet. Der Gasstrom ist nach den in der Wasservorlage austretenden Blasen zu reguliren. Zur vollständigen Sättigung

[1]) Journ. f. Gasbel. 1882, S. 806.

der Masse ist 3- bis 5-tägiges Hindurchleiten nöthig. Man regenerirt dann die Masse durch Ausbreiten an der Luft und behält einen aliquoten Theil der Probe, etwa 20 g, zurück zur Bestimmung des Schwefels und der Feuchtigkeit, nach den für die Untersuchung gebrauchter Reinigungsmasse (S. 663) angegebenen Methoden. Man kann die Sättigung 3- bis 4mal wiederholen, um nach einer jeden wieder eine Analyse vorzunehmen. Vor dem Wiedereinfüllen ist die Masse jedesmal anzufeuchten. Die Resultate der Schwefelbestimmung sind stets auf lufttrockene Masse umzurechnen. Als Beispiel seien die auf 2 verschiedene Proben (a und b) bezüglichen Ergebnisse hier nebeneinandergestellt:

	Feuchtigkeit		Schwefel		Schwefel in trockener Masse	
	a	b	a	b	a	b
Nach I. Sättigung	4,3	11,9	6,5	10,6	10,3	8,4
- II. -	6,2	11,7	20,5	13,7	21,9	15,5
- III. -	4,6	8,4	22,0	18,7	23,1	20,4
- IV. -	5,6	11,0	24,5	22,6	26,0	25,4

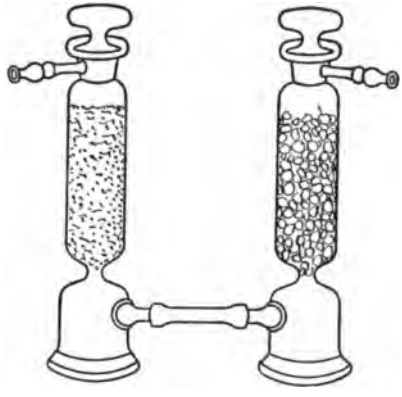
Streng genommen kann man nur gleichzeitig nach diesem Verfahren geschwefelte Massen mit einander vergleichen, da sich die Versuchsbedingungen mit der wechselnden Beschaffenheit des Rohgases stetig ändern. Zweckmässig hält man sich, wo es sich um öfter zu wiederholende Versuche handelt, eine Reinigungsmasse von bekannter Qualität im Vorrath, gewissermaassen als Normalmasse, mit welcher man bei jeder Versuchsreihe eine der Röhren beschickt, um dann bei der Untersuchung auch dieser Masse zu Vergleichswerthen zu kommen, indem man den Reinigungswerth — aufgenommene Schwefelmenge — der „Normalmasse“ mit 100 bezeichnet.

Die Mängel dieser Methode sind ersichtlich. Der Vorzug, dass sie sich dem grossen Betrieb anlehnt, wird wieder zu nichten durch die wechselnde Beschaffenheit des Rohgases, das insbesondere durch seine Theerausscheidungen, die vor dem Reiniger noch sehr stark sind, der Schwefelwasserstoffabsorption bald früher, bald später ein Ende setzt. Daher die Nothwendigkeit, eine Vergleichsmasse stets mit zu untersuchen, wie oben empfohlen. Bei der starken Verschmierung durch Theer kommt die Masse in der ungünstigsten Weise zur Untersuchung, so dass ihr absoluter Wirkungswerth bei mehrfacher Regeneration doch nicht zur Anschauung gelangt. Endlich ist es ein ungünstiger Umstand, dass die Untersuchung äusserst langwierig und nur in der Gasanstalt möglich ist.

β) Schwefelung der Masse mit reinem Schwefelwasserstoffgas führt rascher zum Ziel und liefert für die vergleichende Bewerthung

verschiedener Proben einwandsfreiere Zahlen. Drehschmidt[1]) entwickelt den Schwefelwasserstoff aus dem Kipp'schen Apparat und befreit ihn zunächst von Sauerstoff, um unerwünschte theilweise Regeneration der Masse während des Versuches zu verhüten, indem er ihn durch eine mit Eisenoxydhydrat beschickte U-Röhre leitet. Dieses wird in Schwefeleisen verwandelt, als welches es den Sauerstoff zurückhält, indem es sich regenerirt. Auf seinem weiteren Wege wird der Gasstrom getrocknet in einem Cylinder mit glasiger Phosphorsäure und einem zweiten Cylinder mit Calciumchlorid. Zur Aufnahme der für die Schwefelung bestimmten Masse dient ein Paar Muencke'scher Gastrockenthürme, Fig. 123, die mit ihrem unteren Tubus durch ein kurzes Schlauchstück verbunden sind. Der eine der Cylinder wird mit der abgewogenen Probe beschickt, 25 g Masse, die man durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite gegeben, in einer Porzellanschale mit 3 g Sägemehl vermengt und mit 5 bis 10 ccm Wasser angefeuchtet hatte. Was beim Einbringen an der Schale hängen bleibt, wird mit Filtrirpapier zusammengewischt und damit zu dem Uebrigen gegeben. Der zweite Cylinder enthält in seiner unteren Hälfte glasige Phosphorsäure, in der oberen Chlorcalcium. Er dient zur Zurückhaltung der Wasserdämpfe, welche beim Versuch durch den Gasstrom aus der Masse fortgetragen werden, und die sich insbesondere bei der Verwandlung des Hydrates in Schwefeleisen bilden. Vor Beginn des Versuches wird die Luft aus dem Cylinderpaar durch Hindurchleiten von Leuchtgas oder Kohlensäure verdrängt, dann werden die gut eingefetteten Hahnstopfen zugedreht und das Ganze auf einer Wage tarirt, die auf Belastung von 500 g eingerichtet ist und für 0,1 g noch deutlichen Ausschlag giebt. Jetzt erst wird der Schwefelwasserstoff in langsamem Strom durch die Masse geleitet, so dass die Blasen des Gasstroms in einer Wassertauchung eben nachgezählt werden können. Wenn die Probe ganz schwarz geworden ist und die Wärmeentwicklung nachgelassen hat bezw. der Cylinder wieder abgekühlt ist, leitet man noch 1 Stunde weiter hindurch und verdrängt dann den Schwefelwasserstoff

Fig. 123.



[1]) Post, Chemisch-techn. Analyse, II. Aufl., Bd. II, S. 710 und Muspratt, Techn. Chemie, IV. Aufl., Bd. 5, S. 470.

durch Hindurchleiten von Leuchtgas oder Kohlensäure (von der Trockenvorrichtung ab). Die Hahnstopfen des Cylinderpaares werden jetzt zugedreht, dieses selbst von der Trockenvorrichtung gelöst und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme bezeichnet direkt den aufgenommenen Schwefel.

b) Gebrauchte Masse.

Für den Gasanstaltschemiker hat die Untersuchung von gebrauchter Reinigungsmasse den doppelten Zweck, einerseits zu prüfen, wie weit die Masse im Betriebe ausgenutzt wird, und andererseits die Bestandtheile festzustellen, welche das Material für den Verkauf werthvoll machen. Für den Betrieb kommt hauptsächlich die Menge des Schwefels in Betracht, welcher bei der Reinigung aufgenommen wurde und der sich bei der Regeneration in Gestalt von freiem Schwefel ausscheidet. Je öfter die Masse regenerirt werden konnte, bezw. je mehr Schwefel sie aufzunehmen vermochte, ohne für den praktischen Gebrauch unwirksam zu werden, um so besser hat sie sich bewährt, und der Betriebsführer kann hiernach leicht einer Masse den Vorzug geben gegenüber einer anderen. Für den Verkauf handelt es sich in erster Linie um Feststellung der Mengen Cyan bezw. Ferrocyan oder Berliner Blau, nach dessen Gehalt die Masse bezahlt wird; erst in zweiter Linie kommt auch Schwefel in Frage, sowie Rhodan- und Ammoniumsalze; diese beiden letzteren allerdings mehr im negativen Sinn, indem ihre Gegenwart bei der Gewinnung von Blau gewisse Unbequemlichkeiten verursacht und sie den Verkaufswerth der Masse herabzudrücken vermögen. Grosse Mengen davon weisen auf schlechte Waschung des Gases hier, die einmal den Verlust an Ammoniak bedingt, sodann ein geringeres Ausbringen an Ferrocyan, indem das Ammoniak im Reiniger zur Rhodanbildung Anlass giebt. — Bestimmung des Raumgewichtes ist unter Umständen erforderlich, wenn man das Gewicht des Lagerbestandes abschätzen will.

1. Probenahme. Sofern nur die Betriebskontrole beabsichtigt ist, verursacht die Entnahme einer guten Durchschnittsprobe aus der Füllung eines Reinigerkastens keine weiteren Schwierigkeiten, namentlich da es auf den Feuchtigkeitsgehalt hier nicht ankommt, indem man mit im Exsikkator getrockneten Proben arbeiten kann. Fast unmöglich ist es jedoch, eine einwandsfreie Durchschnittsprobe von dem für den Verkauf bestimmten grossen Haufen zu gewinnen, auf welchen Reinigerfüllungen von wechselnden Gehalten, namentlich in Bezug auf Feuchtigkeit, aufeinandergeschüttet sind. Wie leicht einzusehen, führt das oft zu Reklamationen zwischen Käufer und Verkäufer im Hinblick auf den angezeigten Ferrocyangehalt, und beide sollten sich daher stets

einigen, ihren Untersuchungen eine und dieselbe, vom dritten Unparteiischen gezogene Probe zu Grunde zu legen. Diese ist als Mischprobe aus möglichst zahlreichen Stellen aus dem Innern des Haufens zu entnehmen, am besten mittels eines langgestielten Probelöffels, in einem geräumigen Pulverglas (5 bis 10 l Inhalt) mit Glasstopfen oder Gummikappe einzuschliessen und daselbst durch Drehen und Schütteln des Gefässes tüchtig zu durchmischen. Verhältnissmässig gute Durchschnittsproben erhält man durch Probenahme während des Verladens nach Bd. I, S. 490.

2. Luftfeuchtigkeit. Um die Masse ohne Wasserverlust bequem pulverisiren, in kleineren Quantitäten nochmals mischen und für die Analyse zur Einwage bringen zu können, trocknet man eine grössere Probe bis zur Gewichtskonstanz an der Luft.

Nach Knublauch[1]) trocknet man 200 bis 250 g der Probe auf einem tarirten Sieb mit Papierauflage mittels eines untergestellten Flämmchens (z. B. Zündflamme, Mikrobrennerflamme) bei 50 bis 60° C. während 5 bis 6 Stunden, wobei die Hauptmenge des Wassers vertrieben wird, und man hat nur noch einige Stunden an der Luft stehen zu lassen bei gelegentlichem Wägen, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Der procentische Verlust wird als „Luftfeuchtigkeit" (F) angegeben.

Zur weiteren Aufbereitung wird die lufttrockene Masse im Eisenmörser pulverisirt, bis auf den letzten Rest durch ein 360 Maschensieb gegeben und in einer Flasche verschlossen aufbewahrt. —

Sollte der Gesammtwassergehalt zu bestimmen sein, so trocknet man etwa 2 g des lufttrockenen Pulvers im Wägegläschen bei 110° etwa 2 Stunden und ermittelt den Gewichtsverlust, aus welchem sich zunächst der procentische Feuchtigkeitsgehalt f der lufttrocknen Masse ergiebt. Die Gesammtfeuchtigkeit der Originalmasse beträgt sodann $F + f \frac{100 - F}{100}$.

3. Schwefel[2]). Seine Bestimmung erfolgt durch Ausziehen lufttrockner Masse mittels Schwefelkohlenstoffes, event. mit nachfolgender Oxydation zu Schwefelsäure.

α) Extraktion im Soxhlet-Apparat. 15 g des Pulvers werden in eine Papierpatrone eingepackt und in dem Apparat untergebracht. Man befeuchtet die Patrone sogleich mittels einer möglichst nahe gehaltenen Pipette durch Schwefelkohlenstoff, damit das Pulver vermöge der Adhäsion zusammengehalten wird, während es später durch das aus dem Rückflusskühler herabtropfende Lösungsmittel aufgestäubt würde, so lange es noch trocken ist. Der Extraktionsapparat wird mittels gut

[1]) Journ. f. Gasbel. 1889, S. 450.

[2]) vergl. auch Bd. I, S. 242.

schliessenden durchbohrten Korkstopfens auf einen 200 ccm fassenden tarirten Rundkolben aufgestellt, in welchen man etwa 100 ccm frisch destillirten Schwefelkohlenstoff gegeben hatte. Man destillirt auf dem Wasserbade, die aufsteigenden Dämpfe verdichtet man am besten durch einen aufgesetzten Kugelkühler (nach Soxhlet). 20 Extraktionen genügen zur vollkommenen Auslaugung der Masse. Es empfiehlt sich, direktes Sonnenlicht vom Apparat fernzuhalten, da unter dessen Einfluss nach des Verfassers Wahrnehmung eine nicht unbedeutende Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes unter Ausscheidung von Schwefel vor sich geht. — Aus dem durch aufgenommenen Schwefel goldgelb gefärbten Kolbeninhalt destillirt man das Lösungsmittel ab und erhitzt sodann bei offenem Kolben auf dem Wasserbade, wobei man die erstarrende Schwefelmasse durch Drehen des Kölbchens an dessen Wänden vertheilt. Zum Schlusse leitet man durch den erwärmten Kolben einen Luftstrom, um die schweren Schwefelkohlenstoffdämpfe vollständig zu entfernen. Die Gewichtszunahme des Kölbchens entspricht der Schwefelmenge in 15 g Masse. Es werden so aus guten Massen etwa 9 g Schwefel gefunden, entsprechend 60 %.

β) Drehschmidt[1]) hat für die Schwefelextraktion einen Apparat angegeben, in welchem auch die Feuchtigkeitsbestimmung vorgenommen wird, allerdings nur unter Anwendung sehr kleiner Proben. Als Trocken- und gleichzeitig Extraktionsgefäss dient ein Porzellantiegel mit Siebboden, ähnlich demjenigen von Gooch, mit ausgebördeltem Rand. Mit letzterem wird er zur Vorbereitung in die in Fig. 124 gezeigte Saugvorrichtung eingehängt und mit etwas in Wasser aufgeschlämmtem Asbest beschickt, den man auf dem Siebboden festsaugt und mit Alkohol und Aether auswäscht. Nach dem Glühen wiegt man in den tarirten Tiegel 10 bis 20 g Originalmasse ein und bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt derselben durch Trocknen bei etwa 90°. Tiegel sammt Inhalt wird hierauf in einen mit Wulst versehenen Glasaufsatz eingehängt, Fig. 125, dessen Verbindung mit Kühler und dem das Extraktionsmittel enthaltenden Kölbchen aus der Abbildung leicht verständlich ist. Bei der Destillation steigen die Schwefelkohlenstoffdämpfe zwischen Glaswand und Tiegel hoch, verdichten sich im Kühler und fallen in Tropfen auf den Tiegelinhalt, um mit Schwefel beladen durch den Siebboden in das Kölbchen zurückzufliessen.

γ) Reinigung des Schwefels. In der Regel ist der extrahirte Schwefel nicht ganz rein, sondern durch theerige Bestandtheile aus dem Rohgas verunreinigt. Es dürfte im Allgemeinen genügen, eine Waschung

[1]) Journ. f. Gasbel. 1892, S. 269.

der Schwefelmasse mit einigen ccm Aether vorzunehmen, den man vorsichtig abgiesst bezw. auf dem Wasserbade wieder vertreibt[1]).

Für genauere Bestimmungen oxydirt man einen aliquoten Theil des Schwefels und bestimmt die gebildete Schwefelsäure. Am besten löst man den ganzen Kolbeninhalt wieder mit etwa 50 ccm reinem Schwefelkohlenstoff auf, giebt die Lösung in ein 100 ccm-Messkölbchen und spült nach bis zur Marke. Hiervon bringt man 10 ccm (entsprechend

Fig. 124.

Fig. 125.

1,5 g Masse) mittels einer Pipette in einen Erlenmeyer-Kolben, verdampft das Lösungsmittel vollständig und oxydirt jetzt den Schwefel auf dem Wasserbade bei aufgelegtem Uhrglas mittels rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,48), die man in kleinen Portionen hinzufügt. Wenn aller Schwefel gelöst ist, was mehrere Stunden Zeit erfordert, so concentrirt man die Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und dampft zweimal mit konc. Salzsäure bis auf einige ccm ein, filtrirt von Kieselsäure und fällt in der klaren Lösung die Schwefelsäure mittels Baryumchlorid. $S = BaSO_4 \times 0{,}1373$.

Man kann auch nach Willeny[2]) direkt eine kleine Probe der

[1]) Vgl. auch die Bestimmung des Schwefels durch Ermittelung des spec. Gew. der Auflösung in Schwefelkohlenstoff nach Bd. I, S. 240; welcher Weg freilich im vorliegenden Falle wegen der Verunreinigung mit Theer keine ganz genauen Resultate ergeben wird.

[2]) Chem. Centrbl. 1897, I, S. 334.

pulverisirten Masse, 1 bis 2 g, mit Schwefelkohlenstoff extrahiren und den gesammten ausgezogenen und gut getrockneten Schwefel im nämlichen Kölbchen mittels 25 ccm konc. Salzsäure und einigen Kryställchen Kaliumchlorat oxydiren. Nach Verjagen des Chlors und Verdünnung mit Wasser wird die Schwefelsäure ausgefällt.

4. Cyaneisengehalt[1]). Von den Verbindungsformen theils bekannter, theils unbekannter Art, in welchen das Cyan in der Gasreinigungsmasse auftritt, sind nur diejenigen für den Käufer von Interesse, welche sich als Ferrocyan extrahiren lassen zur fabrikatorischen Verarbeitung auf Ferrocyankalium, Berlinerblau und alle anderen Cyanpräparate. Unter den Bestimmungsmethoden wird daher, zum Mindesten beim Ankauf von gebrauchter Masse, derjenigen Methode der Vorzug gegeben, welche sich an die Fabrikation und die bei derselben zu erreichende Ausbeute aufs engste anschliesst. Diese besteht in der alkalischen Extraktion der Masse und der Reinigung des Auszuges durch Ausfällen des Ferrocyans als Berlinerblau; in letzterem ist das Cyan als Ferrocyankalium auf die eine oder andere Art zu bestimmen, am einfachsten durch Titration mittels Kupferlösung. — Zur Umrechnung auf andere Cyanverbindungen, deren Kenntniss oft gewünscht wird, dienen folgende Faktoren:

Ferrocyankalium	$\times$ 0,511 = Ferrocyanwasserstoff
($K_4 Fe Cy_6 + 3 H_2O$)	$\times$ 0,678 = Berlinerblau
	$\times$ 0,369 = Cyan
	$\times$ 0,383 = Cyanwasserstoff.

In der Regel wird nur die Angabe des Blaugehaltes verlangt, bezogen auf Originalmasse, sowie der Feuchtigkeitsgehalt der letzteren (bis zum Zustand der Lufttrockne).

a) Die als Knublauch's Methode bekannt gewordene Bestimmungsart des Ferrocyans lehnt sich in erwähnter Weise an die Verarbeitung der Masse im Grossen an: Die lufttrockene Probe wird mittels Kalilauge extrahirt, aus der Lösung das Ferrocyan behufs der Reinigung mittels Eisenchlorid und Salzsäure als Berlinerblau abgeschieden, das Blau wieder in Lauge gelöst und in dieser Flüssigkeit, welche von werthlosen Cyanverbindungen befreit ist, das Ferrocyan nach dem Ansäuern mittels Kupfersulfatlösung titrirt, welch' letztere auf Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt empirisch eingestellt ist. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $K_4 Fe Cy_6 + 2 Cu SO_4 = Cu_2 Fe Cy_6 + 2 K_2 SO_4$. Das Verschwinden des löslichen Ferrocyansalzes, welches durch Ausbleiben der Blaureaktion bei einer Tüpfelprobe oder Filtrirprobe gegen Eisenchloridlösung erkannt wird, bezeichnet das Ende der Titration.

[1]) Vgl. über Cyanbestimmung in Reinigungsmasse auch Bd. I, S. 490 ff.

Um zu möglichst einheitlichen Resultaten zu gelangen auch in strittigen Fällen zwischen Käufer und Verkäufer, hat Knublauch[1]) Normen auch für die Arbeitsweise aufgestellt, welche genau innegehalten werden sollen. Für die Untersuchung sind hiernach folgende Lösungen vorgeschrieben:

1. Kalilauge: 10 %-ig;
2. Eisenchloridlösung: 60 g Fe_2Cl_6 + 200 ccm HCl (konc.) zu 1 l;
3. Ferrocyankaliumlösung: 4 g $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ zu 1 l;
4. Kupfersulfatlösung: 12 bis 13 g im Liter, gestellt auf Lösung 3.

Die Ferrocyankaliumlösung bereitet man aus reinstem Präparat, das man leicht erhält durch rasche Krystallisation aus heiss koncentrirter und filtrirter Blutlaugensalzlösung, Absaugen des Krystallmehles mittels der Wasserstrahlpumpe und Trocknen desselben im Exsikkator. Die Einstellung der Kupfersulfatlösung erfolgt gegen 50 ccm Ferrocyankaliumlösung, die man in einer Porzellanschale mit 2,5 ccm Schwefelsäure (1 : 5) versetzt. Man lässt die Kupferlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette einfliessen unter beständigem Rühren mit einem Glasröhrchen, das man auch zur bequemen Entnahme von Pröbchen benutzen kann. Sobald man in der Schale keine weitere Fällung von braunem Ferrocyankupfer mehr wahrnimmt, streicht man einen Flüssigkeitsfaden auf Filtrirpapier. Solange sich letzteres infolge seines geringen Eisengehaltes an den Wasserrändern der ausgeflossenen Probe noch blau färbt, muss mit der Titration fortgefahren werden. Eine scharfe Endreaktion kann durch diese Tüpfelprobe nicht erwartet werden; sie dient aber zur bequemen Orientirung, indem man nach ihrem Versagen mit der Entnahme von Filterproben beginnt. Zu letzteren dienen Filterchen von etwa 2,5 cm Durchmesser, die man auf ein Probirröhrchen, das einen Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung enthält, aufsetzt. Man bringt eine Probe mit Hülfe des Glasröhrchens auf das Filter, welches nach Abgabe einiger klarer Tropfen wieder in die Schale zurückgebracht wird. Die Titration gilt als beendigt, wenn die letzte Filterprobe nach einer Minute keine Blaufärbung mehr zeigt. (An Stelle dieser bemerkt man dann meist eine röthliche Färbung, die durch geringen Rhodangehalt des Filtrates verursacht wird.) Dem Titer der angewandten Ferrocyankaliumlösung entsprechen ungefähr 13 ccm Kupfersulfatlösung, und es entspricht 1 ccm Kupferlösung $= \frac{50 \times 0{,}004}{\text{ccm } \overline{Cu}\,\overline{SO_4}}$ Ferrocyankalium ($K_4FeCy_6 + 3H_2O$).

Zur Extraktion der Probe zersetzt man 10 g des lufttrockenen Pulvers in einem 250 ccm-Kolben mittels 50 ccm der Kalilauge (1 : 10)

[1]) Journ. f. Gasbel. 1889, S. 450 ff.

und schüttelt nun häufig entweder a) während 15 Stunden oder b) während je 2 Stunden zu Anfang und Ende einer im Ganzen 16stündigen Extraktionszeit. Man füllt dann bis zur Marke und giebt noch weitere 5 ccm Wasser hinzu (um dem Volumen der Masse Rechnung zu tragen), schüttelt durch, lässt etwas absitzen und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, die ersten Antheile wiederholt, bis zur vollständigen Klärung.

Reinigung des Auszuges erfolgt durch Eintragen von 100 ccm des Filtrats in ein Becherglas, das 25 ccm der heissen Eisenchloridlösung enthält; dann: Abfiltriren des Blauniederschlages aus der etwa 80° warmen Flüssigkeit auf einem Faltenfilter, am besten im Heisswassertrichter, kurzes Waschen mit kochend heissem Wasser, Zurückbringen des Niederschlages sammt Filter in das Becherglas, Zersetzen daselbst mit 20 ccm der 10%-igen Lauge und tüchtiges Verrühren des Inhaltes zu einem Brei, den man in einen Kolben von 250 ccm Inhalt einspült und bis zur Marke mit Wasser verdünnt. — Da Schwefelwasserstoff, dessen Gegenwart in manchen Auszügen schon beobachtet wurde, gleichfalls Kupfer fällt, die Titration also zu hoch ausfallen würde, so hat man von seiner Abwesenheit sich erst durch Prüfung mit Nitroprussidnatrium zu überzeugen. Beim Eintreten deutlicher Reaktion entfernt man den Schwefelwasserstoff durch Schütteln der Lösung mit etwa 1 g kohlensaurem Blei. Auf alle Fälle filtrirt man jetzt durch ein trockenes Faltenfilter.

Zur Titration des gereinigten Auszuges werden je 50 ccm (entsprechend $10 \times {}^2/_5 \times {}^1/_5 = 0{,}80$ g Masse) desselben mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 5) angesäuert und mittels des Kupfersulfats genau so titrirt, wie bei der Einstellung des letzteren auf die Vergleichslösung. Aus mehreren Titrationen ist das Mittel zu nehmen. Man kann schon nach der ersten Titration der Tüpfelprobe bei den übrigen entrathen.

Zur Umrechnung des gefundenen procentischen Gehaltes n % der lufttrockenen Probe auf solchen in Originalsubstanz dient folgender Ausdruck, in welchem F wieder die bestimmte Luftfeuchtigkeit bedeutet:

$$\frac{100 - F}{100} \times n\,\%.$$

β) Die Methode von Drehschmidt[1]), welche sich aus dem Rose-Finkener'schen Verfahren[2]) entwickelt hat, und die zur Zeit grösste Verbreitung besitzt, sieht ab von einer Isolirung des Ferrocyans durch Fällung als Blau, kommt jedoch durch Beseitigung störender Nebenverbindungen des Cyans auf anderem Wege gleichfalls in den meisten Fällen zu einer zuverlässigen Bestimmung des verwerthbaren Cyans. Sie besteht im Wesentlichen in der Zerlegung der Cyanverbin-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1892, S. 221 u. Muspratt, IV. Aufl., Bd. 5, S. 505.

[2]) Rose-Finkener, Quant. Analyse, VI. Aufl., S. 810.

dungen durch Quecksilberoxyd und Verwandlung des löslichen Cyanids des Quecksilbers in dasjenige des Silbers mittels titrirter $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung, deren Ueberschuss mit $^1/_{20}$ N.-Ammoniumrhodanidlösung zurückgemessen wird.

Um bei der Zersetzung der Masse etwaiges fixes Alkali unschädlich zu machen, welches die vollkommene Umsetzung des Cyanids der Masse zu Quecksilbercyanid in Gegenwart von Ammoniak verhindert, bedient man sich eines Zusatzes von Ammoniumsulfat. Um ferner alles Quecksilberrhodanid, welches nicht ganz unlöslich ist, als Quecksilberrhodanür auszuscheiden, bedarf es eines Zusatzes von Quecksilberoxydul; wird dann die Flüssigkeit schwach ammoniakalisch gemacht, so fällt die gänzlich unlösliche Rhodanürverbindung aus. Zur Ueberführung des in Lösung befindlichen Quecksilbercyanids wird zunächst das Quecksilber durch Reduktion mit Zinkstaub, den man durch Auswaschen mit Ammoniakflüssigkeit von Chloriden befreit hatte, in stark ammoniakalischer Lösung ausgefällt, die Flüssigkeit mit wenig Kalilauge versetzt zur festeren Bindung des Cyans und filtrirt. Das Weitere wird aus der Vorschrift zur Ausführung der Analyse selbst verständlich.

Man versetzt 10 g Masse in einem $^1/_2$ l fassenden Kolben mit etwa 150 ccm Wasser und 1 g Ammonsulfat, giebt dazu 15 g Quecksilberoxyd, erhitzt zum Sieden und erhält eine Viertelstunde darin. Nach dem Erkalten fügt man unter Umschütteln $^1/_2$ bis 1 ccm einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und so viel Ammoniak hinzu, bis keine Fällung mehr erfolgt, um etwa gelöste Rhodan- oder Chlorwasserstoffsäure abzuscheiden, füllt bis zur Marke und giebt noch 8 ccm Wasser hinzu, entsprechend dem Volumen der festen Substanzen. Man schüttelt gut um und filtrirt durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrat bringt man 200 ccm, entsprechend 4 g Substanz, in einen 400 ccm-Kolben, setzt wenigstens 6 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gew. und 7 g Zinkstaub hinzu, um aus dem gebildeten Quecksilbercyanid das Quecksilber abzuscheiden und das Cyan in Ammoniumcyanid überzuführen, schüttelt einige Minuten gut um, giebt noch 2 ccm Kalilauge von 30 % zu, um Verflüchtigung von Cyanwasserstoffsäure zu verhüten, füllt bis zu 400 ccm auf und filtrirt durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrat werden 100 ccm, entsprechend 1 g Substanz, zu überschüssiger $^1/_{10}$ N.-Silberlösung — meist genügen 30 bis 35 ccm — in einen 400 ccm-Kolben gegeben, umgeschüttelt und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, um das Cyan als Silbercyanid abzuscheiden. Nach dem durch Umschütteln zu befördernden Absitzen des Niederschlages wird bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trocknes Filter filtrirt. Zur Bestimmung des überschüssigen Silbers werden 200 ccm des Filtrates nach dem Volhard'schen Verfahren (Bd. I, S. 115) mit $^1/_{20}$ N.-Rhodanammo-

niumlösung zurücktitrirt. Der Verbrauch dieser Lösung entspricht direkt dem überschüssigen Silber und ist von der angewandten Menge des letzteren abzuziehen. Es ist dann

1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,002598 g Cyan
= 0,007042 g Ferrocyankalium
= 0,003832 g Berlinerblau.

Die Methode liefert gut übereinstimmende Resultate; sie bietet der Knublauch'schen gegenüber den Vorzug, die Cyanbestimmung innerhalb zweier Stunden zu Ende führen zu können.

γ) Burschell[1]) und Lubberger[2]) haben indessen dargethan, dass für manche Gasreinigungsmassen die Voraussetzung nicht zutrifft, alle an der Blaubildung nicht sich betheiligenden Cyanide an Quecksilber binden zu können. Sie kombiniren daher die Methoden von Knublauch und von Drehschmidt, indem sie das Ferrocyan zunächst auf die von ersterem angegebene Art reinigen und erst mit dem gereinigten Auszug die Cyanbestimmung nach Drehschmidt vornehmen.

Nach Burschell's Vorschrift, welche von der übermässig langen Extraktionszeit absieht, unbeschadet der Zuverlässigkeit der Resultate, werden 20 g der lufttrockenen, feinst gepulverten und gesiebten Probe in einem kleinen Becherglas mit Wasser angefeuchtet, mit 200 ccm Kalilauge 1 : 2 versetzt und damit durch Umrühren innig vermischt. Nach mehrstündigem Stehen wird der Brei in ein 250 ccm-Kölbchen gespült, bis zur Marke verdünnt, umgeschüttelt und durch trockenes Papier filtrirt. 100 ccm des Filtrates werden in warme Schwefelsäure gegossen, welcher vorher etwas Eisenalaunlösung zugesetzt war. Das ausgefällte, auf einem Filter gesammelte und leicht ausgewaschene Blau, welches 8 g Masse entspricht, wird sammt Filter in Wasser vertheilt und nach Drehschmidt weiter untersucht: Zersetzen mit Quecksilberoxyd in der Wärme etc. (s. S. 669). —

Diese Kombination der Verfahren bedeutet gleichzeitig eine Komplikation der Untersuchung, der man sich nach des Verfassers Erfahrung entschlagen kann, indem auch die Titration mit Kupfersulfat bei einiger Uebung scharfe Endreaktion erkennen lässt, im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren. Für die Betriebskontrole, wo es mehr auf die relative Anreicherung der Masse an Cyan ankommt, wird man sich mit Vortheil stets der Methode von Drehschmidt bedienen. Für Verkaufsanalysen muss jedoch, wenn auch nur zur Bestätigung der Resultate in einzelnen Fällen, die Knublauch'sche Methode zu Hülfe gezogen werden.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1893, S. 7.
[2]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 124.

Andere Bestimmungsmethoden des Cyanids in Reinigungsmasse — Ermittelung des Eisens im Ferrocyan (Moldenhauer und Leybold[1]), (Donath und Margosches[2]), direkte Titration desselben mit Chamäleon (de Haën[3]) oder saurer Zinklösung (Gasch[4]), vergl. Bd. I, S. 490 ff. — sind nach den oben beschriebenen als überholt anzusehen.

5. Ammoniak. Zur Bestimmung des in wasserlöslicher Form in der Reinigungsmasse enthaltenen Ammoniaks laugt man eine Probe von 25 g in einem beinahe vollen $^1/_2$ l-Kolben unter öfterem Umschütteln 1 Tag lang aus, füllt bis zur Marke und filtrirt durch ein trockenes Filter. 200 ccm der Flüssigkeit (entsprechend 10 g Masse) werden mit Lauge destillirt, das abgetriebene Ammoniak in Normalsäure aufgefangen, der Säureüberschuss zurücktitrirt. Näheres s. im folgenden Kapitel über „Bestimmung des Gesammtammoniaks im Gaswasser".

Will man das an Ferrocyan gebundene Ammoniak mitbestimmen, so destillirt man 10 g Masse direkt mit Lauge in geräumigem Kolben oder in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse, um Ueberschäumen der Flüssigkeit zu verhüten. Die Differenz des so mit Normalsäure gefundenen Ammoniaks gegen das vorher bestimmte wasserlösliche Ammoniak bezeichnet den Gehalt des in Form von Ferrocyanammonium vorhandenen.

6. Rhodan. Bestimmung nach den Bd. I, S. 498 beschriebenen Methoden.

V. Gaswasser.

Die in dem Gasbereitungssystem auftretenden wässerigen Kondensate und Waschwässer, welche aus der Vorlage, den Kühlern und den Scrubbern bezw. Wäschern nach einer gemeinsamen Grube geleitet werden und in der Gesammtheit das „Gaswasser" (Rohgaswasser) ausmachen, enthalten so gut wie alles Ammoniak aus dem Rohgas (vergl. S. 619), sowie einen grossen Theil der Kohlensäure des Schwefelwasserstoffs. Demgemäss ist das Gaswasser im Wesentlichen als eine Auflösung von Ammoniaksalzen aufzufassen, bei welchen die kohlensauren und die schwefelwasserstoffsauren Verbindungen den Hauptantheil haben (mit ca. $^9/_{10}$ vom gesammten Gehalt). Ausser diesen beiden Salzen kommen in untergeordneten Mengen noch vor die Ammoniakverbindungen der Schwefelsäure, Thioschwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Rhodan- und Ferrocyanwasserstoffsäure,

[1]) Journ. f. Gasbel. 1889, S. 155.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 345.
[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160.
[4]) Journ. f. Gasbel. 1889, S. 966.

nicht aber Cyanwasserstoffsäure, welche in allen Lehrbüchern irrthümlicher Weise als ein Bestandtheil des Gaswassers aufgeführt wird[1]). — Nach Art der genannten Salze macht man bezüglich des gesammten Ammoniakgehaltes im Gaswasser einen Unterschied zwischen fixem und schwach gebundenem Ammoniak. Letzteres umfasst die Verbindungen mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, von welchen im Rohgaswasser sowohl die primären als auch die sekundären Salze vorkommen. Für die Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniaksalze hat das die Bedeutung, dass man sämmtliches schwach gebundene Ammoniak durch blosse Destillation dampfförmig übertreiben und in der Vorlage an Mineralsäuren binden kann, während sich der Antheil an fixem Ammoniak nur nach Hinzufügen von Alkali bezw. Kalk abtreiben lässt. Anders, wenn man Salmiakgeist gewinnen will; es müssen in diesem Falle vor der Destillation erst sämmtliche Säureradikale an Kalk gebunden werden; woraus zu ersehen, dass die Kenntniss ihrer Menge im Gaswasser hier zunächst wichtiger ist, als diejenige des Ammoniakgehaltes.

Unter Rohgaswasser verstehen wir im Folgenden das bei der Gasfabrikation schlechthin als „Gaswasser" bezeichnete Produkt, wie es aus den verschiedenen Theilen des Apparatensystems, von der Hydraulik bis zu den Reinigern, in der Ammoniakcisterne zusammenläuft. Es enthält 1 bis 3% NH_3 in Form von Salzen.

Koncentrirtes Ammoniakwasser ist ein durch Destillation im Kolonnenapparat angereichertes Rohgaswasser mit 15 bis 25% NH_3 (theilweise in freiem Zustand), das namentlich von kleineren Gasanstalten bereitet wird für den Versand an Fabriken, die sich mit der weiteren Verarbeitung auf Salmiakgeist und Ammoniaksalze befassen.

Vorgewärmtes Gaswasser ist ein Zwischenprodukt der Verarbeitung des Rohgaswassers auf Salmiakgeist, ohne vorangegangene Anreicherung. Es enthält etwa bis 2% NH_3, grossen Theils in freiem Zustand.

a) Specifisches Gewicht, Grädigkeit. In Gasanstaltsbetrieben ist es allgemein üblich, die Stärke des Gaswassers nach dem spec. Gewicht bezw. mittels der Bauméspindel zu beurtheilen. Die Thätigkeit der Scrubber oder Wäscher wird hiernach vornehmlich überwacht und geregelt. Rohgaswasser, insbesondere das von den Scrubbern ablaufende, zeigt stets über 1 liegende spec. Gewichte, da das Ammoniak hier niemals in freiem Zustand, sondern stets in Form der primären oder gar sekundären Salze vorkommt. Man kann daher im Allgemeinen aus den spec. Gewichten des Rohgaswassers auf den Ammoniakgehalt

[1]) Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1898, 69.

schliessen; das Unzulängliche für die genauere Bestimmung ergiebt sich jedoch aus dem wechselnden Verhältniss, in welchem die primären und sekundären Salze, bei koncentrirtem Gaswasser ausserdem freies Ammoniak, nebeneinander vorkommen. Eine von Seidel[1]) aufgestellte Tabelle, in welcher die Ammoniakgehalte verschiedener Gaswässer zur Anschauung gebracht werden, die sich am Aräometer als gleichwerthig erwiesen, zeigt deutlich die geringe Uebereinstimmung der Beziehungen zwischen Grädigkeit und Ammoniakgehalt.

Grade Beaumé	2°	2,5°	3°	3,5°	4°	4,5°	5°	6°
Spec. Gewicht	1,0138	1,0163	1,0208	1,0249	1,0280	1,0316	1,0352	1,0426
% NH_3 Minimum	1,16	1,30	1,63	1,87	2,55	2,79	3,67	3,74
- Maximum	1,77	2,65	2,45	2,72	3,40	3,53		

Zur Messung nach Baumégraden wird im Handel eine besondere Spindel für Gaswasser geführt, mit Skala von 10 Theilen, bei 14° R. geaicht. Gaswasser vom ersten Scrubber im System zeigt beispielsweise 6° Bé., solches von einem folgenden 4° Bé., dasjenige aus einem dritten und letzten 0,6° Bé. Standardwäscher liefern Wasser in einer mittleren Stärke von ungefähr 4° Bé.

Bei jeder weiteren Behandlung des Rohgaswassers — sei es durch sog. Koncentration, zur Anreicherung und bequemerem Versand des Wassers, sei es durch Vorwärmung für die Verarbeitung auf Salmiakgeist — versagt die sog. Gewichtsbestimmung jeden sicheren Anhalt über die Stärke des Gaswassers, da sich in demselben das Verhältniss des leichten Ammoniaks zu den schweren Gasen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in wechselndem Grade zu Gunsten des Vorwiegens von ersterem verschoben hat.

b) Schwach gebundenes und freies Ammoniak. In allen Fällen, wo es auf genaue Ermittelung des Ammoniakgehaltes ankommt, kann nur die Analyse entscheiden. Am einfachsten gestaltet sich die Bestimmung des schwach gebundenen Ammoniaks durch direkte Titration mit Hülfe von Indikatoren, welche durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nicht wie von Mineralsäuren beeinflusst werden. Als solche sind verwendbar: Methylorange (wässerige Lösung, 1 ‰) oder Dimethylamidoazobenzol (alkoholisch, 1 : 200).

Zur Ausführung des Versuches lässt man 10 ccm des Gaswassers oder noch weniger, wenn dessen Grädigkeit 6° Bé. überschreiten sollte, in ein Becherglas fliessen, das man vorher mit etwa $^1/_4$ l Wasser und 2 Tropfen eines der genannten Indikatoren beschickt hatte. Man titrirt nun ohne Verzug mit N.-Schwefelsäure, unter fleissigem Umrühren mit einem Glasstab. Man setze gegen Ende die Säure vorsichtig nur

[1]) Lunge, Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks. III. Aufl., 497.

tropfenweise hinzu, da bei stark schwefelwasserstoffhaltigen Wässern der Indikator zerstört wird, sobald saure Reaktion eintritt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch nicht, mehr als 10 ccm Gaswasser zur Titration zu bringen. — Es entspricht

$$1 \text{ ccm } N.\text{-}H_2SO_4 = 0{,}017 \text{ g } NH_3.$$

Das Ergebniss wird zweckmässig ausgedrückt in Grammen Ammoniak, bezogen auf 1 l Gaswasser.

Beispielsweise brauchte man für 10 ccm eines Gaswassers von 4° Bé. bei der Titration 14,2 ccm N.-Schwefelsäure; somit sind in 1 l desselben enthalten: $\frac{14{,}2 \times 0{,}017 \times 1000}{10} = 24{,}1$ g schwach gebundenes (bezw. freies) Ammoniak.

Für viele Fälle genügt schon die Bestimmung des schwach gebundenen Ammoniaks; so namentlich bei dem aus den Scrubbern ablaufenden Gaswasser, welches fixes Ammoniak in nur untergeordneten Mengen enthält und in dieser Hinsicht nur geringen Schwankungen in seiner Zusammensetzung unterliegt.

c) Gesammtammoniak. *a)* Destillationsprobe. Für genauere Untersuchungen kann der gesammte Ammoniakgehalt in Gaswässern von verschiedenster Stärke, bis herab zu dem abgetriebenen Wasser der Ammoniaksalz- und Salmiakgeistfabrikation, in einfachster Weise nur durch Auskochen einer kleinen, eventuell mit Wasser zu verdünnenden Probe, Auffangen der Ammoniakdämpfe in titrirter Schwefelsäure und Zurückmessen des Ueberschusses ermittelt werden. Von verschiedenen Seiten wird behauptet, dass bei der Entbindung vermittelst ätzender Alkalien auch aus gewissen stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Gaswassers Ammoniak gebildet und dadurch das Resultat zu hoch ausfallen würde. Man verwendet daher zum Abtreiben oft Kalk oder Magnesia; Verfasser konnte jedoch einen Unterschied bezüglich der auf die eine oder andere Art erhaltenen Ergebnisse nicht konstatiren und giebt daher der einfacheren Anwendung von Alkali den Vorzug.

Als Versuchsanordnung dient die beistehend abgebildete (Fig. 126): $^1/_2$ l-Kolben mit Gummistopfen und Tropfenfänger, Kühlrohr mit abwärts gerichtetem Ende, Vorlage. Einer Wasserkühlung bedarf es nicht, sofern die vorgelegte Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist und das Rohr stets unter den Flüssigkeitsspiegel taucht.

Zur Ausführung des Versuches füllt man den Kolben bis zur Hälfte mit Wasser und lässt nun das zu untersuchende Gaswasser aus einer Pipette, 10 bis 25 ccm, hinzufliessen, je nach der zu erwartenden Stärke; (von der von den Scrubbern ablaufenden Mischung werden im Allgemeinen 25 ccm zu nehmen sein). Sodann fügt man unverzüglich 2 bis 3 ccm

konc. Natronlauge zu dem Kolbeninhalt, setzt den Gummistopfen mit Tropfenfänger auf und kann nun mit dem Abdestilliren des Ammoniaks beginnen. Zum Auffangen desselben hatte man vorher 40 bis 50 ccm N.-Schwefelsäure in den als Vorlage dienenden Erlenmeyer-Kolben gegeben. Das Kochen muss so lange fortgesetzt werden, bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist; der Inhalt der Vorlage kommt dabei selbst ins Kochen. — Die noch im Ueberschuss vorhandene Schwefelsäure wird mit N.-Kalilauge unter Anwendung von Lackmus als Indikator zurückgemessen. Es entspricht wieder 1 ccm N.-Schwefelsäure = 0,017 g Ammoniak.

Fig. 126.

Man hatte z. B. auf vorbeschriebene Weise 25 ccm von dem nämlichen Rohgaswasser destillirt, das zur Bestimmung des schwach gebundenen Ammoniaks gedient hatte; der Säureverbrauch sei jetzt zu 39,4 ccm N.-H_2SO_4 gefunden, so entspricht dies einem Gehalt von $\frac{39{,}4 \times 0{,}017 \times 1000}{25} = 26{,}8$ g gesammtem Ammoniak in 1 l.

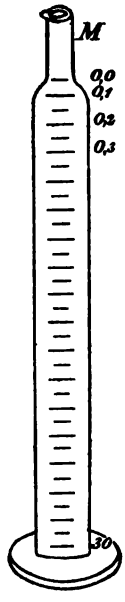
Das fixe Ammoniak ergiebt sich aus der Differenz der Bestimmungen c gegen d; es beträgt also in Rücksicht auf die unter b) und c) angezogenen Beispiele 26,8—24,1 = 2,7 g in 1 l.

Im abgetriebenen Gaswasser, das bei der Verarbeitung auf Ammoniaksalze oder Salmiakgeist in Abfluss geräth, bestimmt man die

rückständigen Antheile an Ammoniak, die selten mehr als 0,1 g im Liter betragen werden bei richtigem Betrieb, auf die nämliche Weise durch Destillation mit Alkali, indem man direkt 500 ccm ohne Verdünnung zum Versuch nimmt unter Vorlage von 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure; 1 ccm derselben entspricht 0,0017 g Ammoniak.

β) Knublauch's Ammoniakprober. Wenn Gaswasser mit Aetzkalk versetzt wird, so befindet sich in der Lösung das gesammte Ammoniak in freiem Zustand, und ausserdem noch so viel Aetzkalk, als dem Lösungsvermögen des Wassers entspricht. Kennt man also das letztere, so kann man durch Titration einer klaren filtrirten Probe mit Säure (nach Abzug der auf die Kalklösung entfallenden Menge) den Ammoniakgehalt ermitteln. Die Löslichkeit des Kalkes in Gaswasser ist nun allerdings eine andere als in gewöhnlichem Wasser; sie ist aber für gleiche Sorten die nämliche, und muss nur ein für allemal bestimmt werden, um den Korrektionswerth für fernere Untersuchungen abgeben zu können.

Fig. 127.



Auf dem angedeuteten Princip fussend hat Knublauch[1]) ein einfaches Verfahren und einen kleinen Apparat angegeben, den Ammoniakprober Fig. 127, der in der Praxis des Gasanstaltsbetriebs vielfach Verwendung findet[2]). Zur Bestimmung werden 100 ccm Gaswasser in einem $^1/_2$ Litermesskolben mit destillirtem Wasser aufgefüllt. Mit dieser fünfmal verdünnten Flüssigkeit füllt man ein mit Stöpsel versehenes Fläschchen zu etwa $^3/_4$, giebt ein Stückchen gebrannten Kalk hinzu (etwa 5 g) und schüttelt gelegentlich während $^1/_2$ Stunde. Man filtrirt und titrirt nun je 50 ccm der klaren Lösung im Becherglase mittels besonders gestellter, dem Prober beigegebener Säure[3]), die mit Rosolsäurelösung versetzt ist, und mit welcher man den Ammoniakprober bis zur Marke M gefüllt hatte. Jeder Theilstrich des Cylinders bezeichnet $^1/_{10}$ % Ammoniak; der von Marke M bis zur Marke 0,0 freigelassene Raum entspricht derjenigen Säuremenge, die zur Absättigung des in Lösung gegangenen Kalkes erforderlich ist, und welche ein für allemal empirisch festgestellt wurde. Nach diesbezüglichen Versuchen verbraucht die von 50 ccm fünfmal verdünnten Gaswassers gelöste Kalkmenge 3,7 ccm Normal-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1883, 291 u. 317.

[2]) Der Ammoniakprober mit allem Zubehör wird von Leybold's Nachfolger, Köln (Schildgasse), geliefert.

[3]) Normalschwefelsäure, verdünnt im Verhältniss 1 : 1,7, so dass je 1 ccm entspricht 0,01 g NH_3.

schwefelsäure; jedoch ist von Lubberger[1]) nachgewiesen worden, dass das Löslichkeitsvermögen des Gaswassers von verschiedener Herkunft gegenüber Kalk ein verschiedenes ist. Abgesehen hiervon giebt die Methode bei Reihen einzelner Bestimmungen desselben Wassers gut übereinstimmende Resultate. So wurden gefunden bei verschiedenen Proben Gaswassers:

a) nach der Destillationsprobe 1,795 1,901 1,958 2,006 2,332% NH_3
b) mittels des Ammoniakprobers 1,75 1,97 1,81 1,95 2,37 % NH_3

Zur Bestimmung des Gesammtammoniaks in abgetriebenem Gaswasser ist ein anders geaichter Prober mit zehnfach verdünnter Säure in Gebrauch.

γ) Ermittelung des Gesammtammoniaks nach Lubberger[2]). Diese Methode setzt die Kenntniss des Gehaltes an fixem Ammoniak voraus, welcher für Gaswasser ein und derselben Anstalt als konstant angenommen wird, und besteht im Uebrigen einfach in der Titration einer Probe nach dem unter b (S. 673) angegebenen Verfahren. Als Korrektionswerth ist sodann nur noch der Gehalt an fixem Ammoniak hinzuzufügen, den man in einer Reihe von Versuchen durch Destillationsprobe im Verein mit der Titrationsprobe ermittelt hatte. —

Die von manchen Autoren vorgeschlagene azotometrische Bestimmung des Ammoniaks, welche für Ammoniaksalze sehr gute Dienste leistet (vergl. weiter unten), empfiehlt sich nach Donath und Pollak[3]) für Gaswasseruntersuchungen nicht.

d) Vollständige Analyse. Man wird nur ausnahmsweise in die Lage kommen, eine Gesammtanalyse des Gaswassers vornehmen zu müssen. Immerhin kann eine solche von Interesse sein, namentlich im Hinblick auf die weitere Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniaksalze oder Salmiakgeist, wobei sich der Aufwand an Kalk nicht nach der Grösse des Ammoniakgehaltes, sondern nach der Menge der sauren Radikale zu richten hat. — Erstmalig ist von Dyson[4]) der Gang einer vollständigen Gaswasseranalyse angegeben worden; derselbe fand z. B. in einem Gaswasser von Leads die in folgender Aufstellung unter a) bezeichneten Gehalte; Verfasser bestimmte die unter b) aufgeführten Gehalte in vorgewärmtem Gaswasser, berechnet als Gramm im Liter.

---

[1]) Journ. für Gasbl. 1899, 1.
[2]) Journ. f. Gasbl. 1899, 1.
[3]) Journ. f. Gasbl. 1897, S. 741.
[4]) Journ. f. Gasbl. 1884, S. 688, berichtet aus Journal of the Society of Chemical Industry.

	a) Rohgaswasser nach Dyson	b) Vorgewärmtes Gaswasser nach Pfeiffer	
Ammoniumkarbonat . . . . . g/l	39,16	12,93	Darin gebundenes NH_3 = 6,43 g/l
Schwefelammonium . . . . . -	3,03	0,86	
Ammoniumthiosulfat . . . . . -	2,80	1,30	
Ammoniumsulfat . . . . . -	0,19	0,82	
Ammoniumchlorid . . . . . -	14,23	1,78	
Ammoniumsulfocyanid . . . . . -	1,80	1,74	
Ferrocyanammonium . . . . . -	0,41	0,34	
Gesammtammoniak . . . . -	20,50	19,35	

Die Zusammensetzung ist schon bei Rohgaswasser, je nach Art der verwendeten Kohle, erheblichen Schwankungen unterworfen; Wässer aus verschiedenen Theilen des Apparatensystems zeigen unter sich naturgemäss die grössten Verschiedenheiten, indem die schwerer flüchtigen Bestandtheile mehr nach der Hydraulik hin, die leicht flüchtigen nach den kälteren Theilen, insbesondere in den Scrubbern, von dem Rohgas abgeladen werden[1]).

Verfasser[2]) untersuchte Gaswasser in Anlehnung an den von Dyson (l. c.) eingeschlagenen Analysengang, doch mit einigen wesentlichen Abweichungen, wie folgt:

α) Gesammtammoniak. Destillation von 20 ccm Gaswasser mit Natronlauge unter Vorlage von 50 ccm N.-Schwefelsäure; nach S. 674 unter c).

β) Schwach gebundenes bezw. freies Ammoniak. Direkte Titration von 10 ccm Gaswasser mit N.-Schwefelsäure und Dimethylamidoazobenzol als Indikator; nach S. 673 unter b).

γ) Kohlensäure. 50 ccm Gaswasser werden eingetragen in filtrirte klare Auflösung von Chlorcalcium in Ammoniakflüssigkeit, die sich in einem Erlenmeyer-Kolben befindet. Man lässt den Niederschlag von Calciumkarbonat bei verschlossenem Kolben über Nacht stehen, filtrirt dann rasch und wäscht den Kolben sammt Filtrat dreimal mit Wasser nach. Sodann übergiesst man das Filter sammt Niederschlag in einem Becherglas mit etwa $^1/_4$ l Wasser, verrührt, setzt einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und so viel ganz dünner ($^1/_{10}$ N.-) Salzsäure, bis die Flüssigkeit eben neutral erscheint. Man lässt nun etwa 20 ccm N.-Salzsäure hinzufliessen und spült mit weiteren 5 ccm solcher Säure und Wasser den Kolben nach, in welchem der Niederschlag erfolgt war, da von dem letzteren ein kleiner Antheil an den Wänden festsitzt.

[1]) Vergl. Lunge, Steinkohlentheer u. Ammoniak, III. Aufl., S. 493 ff.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69.

Die im Becherglase vereinigte Flüssigkeit wird schwach erwärmt zur Zersetzung des Niederschlags, der Ueberschuss an Säure mit N.-Natronlauge zurücktitrirt unter Zusatz von Dimethylamidoazobenzol als Indikator. Dem Säureverbrauch nach entspricht 1 ccm = 0,022 g Kohlensäure.

δ) Schwefelwasserstoff. 25 ccm Gaswasser werden eingetragen in eine Mischung von Chlorammonium- mit Chorzinkauflösung, die sich in einem Becherglas befindet. Der Niederschlag, welcher unter anderem den gesammten Schwefel als Zinksulfid enthält, wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach Durchstossung des Filters in das Becherglas mittels Bromsalzsäure zurückgespült. Die klare Auflösung wird zur Verjagung des Broms gekocht, die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat zur Wägung gebracht. Es entspricht 1 g Baryumsulfat = 0,1459 g Schwefelwasserstoff.

ε) Thioschwefelsäure. Dyson (l. c.) berechnet die Thioschwefelsäure aus der Differenz des für Sulfate, Sulfocyanide und Sulfide gefundenen Schwefels gegen den durch eine besondere Analyse zu ermittelnden gesammten Schwefelgehalt (nach Oxydation einer Probe des Gaswassers mittels Bromsalzsäure).

Sicherer kommt man zum Ziel durch folgendes Verfahren: 25 ccm Gaswasser werden zur Abscheidung der Sulfide, Sulfocyanide und Ferrocyanide mit Zinksulfat versetzt, das Filtrat vom Niederschlag angesäuert und mit $^1/_{50}$ N.-Jodlösung und Stärke titrirt; es entspricht 1 ccm Jodlösung = 0,0016 g Thioschwefelsäure (S_2O_3).

ζ) Schwefelsäure. 250 ccm Gaswasser werden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Man giebt ein wenig Zinkoxyd hinzu, filtrirt wieder und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus. 1 g Baryumsulfat = 0,3433 g Schwefelsäure (SO_3).

η) Chlorwasserstoffsäure. 50 ccm Gaswasser werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und filtrirt. Die Flüssigkeit wird mit Eisenvitriol- und Kupfervitriollösung versetzt, um Sulfocyanide niederzuschlagen, und wieder filtrirt. Jetzt wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mittels Silbernitratlösung ausgefällt. Der Niederschlag ist noch etwas verunreinigt durch Schwefelsilber, das sich aus der Zersetzung von Rhodanammonium gebildet hat. Er ist erst durch mehrmaliges Dekantiren und Nachwaschen von der ursprünglichen Flüssigkeit zu trennen und mit Salpetersäure zu digeriren. Dann kann er weiter behandelt werden, um zur Wägung zu gelangen. Es entspricht 1 g Chlorsilber = 0,2473 g Chlorwasserstoffsäure (gerechnet als Cl).

ϑ) Rhodanwasserstoffsäure. Nach Dyson's Vorschrift werden 50 ccm Gaswasser zur Trockne verdampft und der Rückstand 3 Stunden

bei 100° erhitzt (es soll hierdurch die spätere Filtration des Schwefelcyankupfers erleichtert werden). Der Rückstand wird mit reinem Alkohol aufgenommen, auf ein Filter gebracht und mit Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird wieder eingetrocknet, der Rückstand in Wasser gelöst und von jetzt zurückbleibenden organischen Substanzen abfiltrirt. Aus der das Rhodan enthaltenden Flüssigkeit wird nun mittels schwefliger Säure und Kupfervitriol Schwefelcyankupfer ausgefällt:

$$2\,NH_4\,CNS + 2\,Cu\,SO_4 + H_2\,SO_3 = H_2\,O + 2\,Cu\,CNS + (NH_4)_2\,SO_4 + 2\,H_2\,SO_4,$$

das man nach schwacher Erwärmung auf einem Filter sammelt. Von hier wird es in einen Kolben gespült, mit Salpetersäure versetzt und längere Zeit gekocht bis zur völligen Zerstörung des Rhodans. In der Auflösung bestimmt man jetzt das Kupfer durch Ausfällen mit Natronlauge als Oxyd. Es entspricht 1 g Kupferoxyd = 0,96 g Schwefelcyanammonium. — Die Methode bietet mancherlei Schwierigkeiten, die auch ihr Urheber zugiebt. Aus schwachen Gaswässern erhält man bei Anwendung nur kleiner Flüssigkeitsproben überhaupt keine Fällung von Schwefelcyankupfer, das durchaus nicht ganz unlöslich ist.

Ein titrimetrisch-kolorimetrisches Verfahren des Verfassers (l. c.) besitzt diese Mängel nicht und liefert auch bei den kleinsten Rhodangehalten scharfe Resultate: Die in einer Gaswasserprobe durch Zusatz von Eisenchlorid und Säure verursachte Rhodaneisenfärbung wird verglichen mit einer gleich starken Nuancirung in Flüssigkeit von bekanntem Rhodangehalt. Als Grundlage zum Vergleich dient $^1/_{100}$ N.-Rhodanammonium (eingestellt als $^1/_{10}$ N.-Lösung gegen $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat und Eisenalaun als Indikator), von welcher 1 ccm = 0,00058 g CSN.

Zur Ausführung des Versuches werden 10 ccm Gaswasser mit 10 ccm einer Auflösung von Eisenchlorid (6 %) in Salzsäure (10 %) zusammengegossen; die rothe Flüssigkeit wird zur Beseitigung des Blauniederschlages filtrirt und nachgewaschen, sodann auf $^1/_2$ l verdünnt. Man bringt nun 100 ccm davon (gleich 2 ccm Gaswasser) in eine Kolorimeterröhre, bestehend aus einem dünnwandigen Glascylinder von 3 cm Weite und etwa 22 cm Höhe. In einen zweiten, ganz gleichen Cylinder füllt man Wasser, dem man 2 ccm der vorerwähnten Eisenauflösung hinzufügt und sodann aus einer Bürette so viel von der $^1/_{100}$ N.-Rhodanammoniumlösung, bis man vollkommene Farbengleichheit bemerkt, wenn man die beiden Cylinder nebeneinanderhält und von oben nach unten gegen eine weisse Unterlage hindurchblickt. Gegen Ende der Titration muss man den Cylinderinhalt nach jedem neuen Zusatz umgiessen, um vollkommene Mischung zu erzielen. Bei einiger Aufmerksamkeit wird die Einstellung auf den Tropfen genau; so wurden z. B. bei dreimaliger Prüfung ein und desselben Gaswassers gebraucht:

a) 4,5 b) 4,6 c) 4,6 ccm $^1/_{100}$ N.-Rhodanlösung
entsprechend 1,31 1,33 1,33 g Rhodan in 1 l Gaswasser.

e) Ferrocyanwasserstoffsäure. 100 ccm Gaswasser werden zur Trockne verdampft, mit wenig heissem Wasser und etwas verdünnter Natronlauge übergossen, filtrirt und nachgewaschen. Man giebt nun zu dem Filtrat, das nicht mehr als etwa 50 ccm ausmachen soll, Eisenchloridlösung und Salzsäure, digerirt den Blauniederschlag kurze Zeit auf kleiner Flamme, lässt absitzen, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser nach. Dann zersetzt man den Blauniederschlag, ohne ihn vom Filter zu nehmen, durch Uebergiessen mit ganz schwacher Natronlauge, lässt diese einige Zeit wirken und wäscht sie dann wieder mit heissem Wasser vollständig aus. Eisenoxydulhydrat bleibt auf dem Filter zurück. Dieses löst man nun durch Uebergiessen mit verdünnter warmer Schwefelsäure und wäscht es mit heissem Wasser in ein kleines Kölbchen. Das Filter darf sich dabei nicht wieder bläuen, zum Zeichen, dass alles Ferrocyan vorher zersetzt und ausgewaschen war. — Die im Kölbchen enthaltene Eisenlösung wird schliesslich durch Hinzufügen von etwas chemisch reinem Zink vollends reducirt, das gebildete Eisenoxydul mittels $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung titrirt; 1 ccm dieser Flüssigkeit entspricht 0,002119 g Ferrocyan ($FeCy_6$).

Es werden daher beispielsweise bei einem Gehalt von 0,4 g Ferrocyan in 1 l Gaswasser, wie es dem thatsächlichen Vorkommen entspricht, 18,9 ccm Permanganatlösung verbraucht.

VI. Salmiakgeist, flüssiges Ammoniak.

A. Auf die Fabrikation Bezügliches.

a) Wirkungswerth des Kalkes. Bei der Verarbeitung von Gaswasser auf Salmiakgeist ist es zunächst für einen sparsamen Betrieb von Wichtigkeit, den Gehalt des gebrannten Kalkes an wirksamen Bestandtheilen zu ermitteln. Es kommt hierbei weniger darauf an, die Gesammtmenge an Calciumoxyd durch exakte Analyse zu bestimmen, (wofür es verschiedene Wege giebt; vergl. Bd. I, S. 428 und 613), da der Aetzkalk in mehrfacher Form vorkommen kann, in welcher er kaum oder nur träge zur Wirkung gelangt. So kann z. B. der durch Wasseranziehung aus der Luft theilweise hydratisirte Aetzkalk seine gesammte Basicität noch besitzen, allein er vermag dieselbe dem Gaswasser gegenüber nicht mehr im vollen Umfange zur Wirkung zu bringen, da er sich beim Ablöschen nicht genügend fein vertheilt und sich die kleinen Klümpchen sofort mit einer Hülle von Calciumkarbonat umgeben, welche die weitere Wirksamkeit schwächt oder ganz unterbindet.

Verfasser[1]) bestimmt den wirksamen Aetzkalk auf folgende Weise. Eine grössere Durchschnittsprobe des Stückkalkes wird im Lagerraum selbst, in Anbetracht der Trockenheit desselben, in bohnengrosse Stücke zerschlagen, am besten mittels einer Betonramme; davon wird das eigentliche Durchschnittsmuster zur Untersuchung im Laboratorium genommen. — Es werden 70 g dieser Probe in etwa $^3/_4$ l Wasser geschüttet, das man in einem geräumigen emaillirten Kessel mit Deckel zum Kochen erhitzt hat. Die Flamme wird sogleich entfernt, da jetzt die Löschung des Kalkes mit grosser Energie von Statten geht. Wenn sich der Inhalt etwas abgekühlt hat, wird derselbe in eine starkwandige 1 l-Messflasche gegeben, nach vollständiger Abkühlung zum Liter aufgefüllt und gut gemischt.

Von dieser Kalkmilch wird eine Probe unter Beachtung der folgenden Maassnahmen titrirt. Man entnimmt der fortwährend in Bewegung zu haltenden Flasche 20 ccm Kalkmilch mittels einer Pipette, deren Spitze abgeschnitten ist und deren Marke entsprechend korrigirt wurde. Die Probe lässt man in ein Bechergläschen fliessen und spült die Pipette mit Wasser nach. Dann fügt man so viel Phenolphtaleïnlösung hinzu, dass starke Röthung eintritt, und titrirt nun unverzüglich mit N.-Salzsäure, die man unter stetigem Umschwenken des Becherglases hinzufliessen lässt; anfangs rasch, dann langsamer und mehr tropfenweise, bis die Rothfärbung erstmalig verschwindet. Die bis dahin verbrauchte Säuremenge kann als Maassstab gelten für den leichter reaktionsfähigen Kalk; man notirt also den Stand an der Bürette. Da die Rothfärbung aber wiederkehrt, so titrirt man weiter, indem man je $^1/_2$ ccm Säure auf einmal hinzufliessen lässt und wartet, bis sich wieder alkalische Reaktion zeigt. Tritt diese zum Schluss auch nach 5 Minuten nicht wieder ein, so gilt die Titration des gesammten wirksamen Kalkes als beendigt. Wie leicht nachzurechnen ist, entspricht hier 1 ccm N.-Säure gerade 2 % Calciumoxyd.

Es wurden beispielsweise auf vorbeschriebene Weise verbraucht: bis zur erstmaligen Entfärbung des Indikators 46,7 ccm N.-Salzsäure, bis zur über 5 Minuten anhaltenden Auslöschung desselben 47,6 ccm; so entspricht dies einem Gehalt an

leicht wirksamem Aetzkalk = 93,4 %
gesammtem - - = 95,2 %.

Je älter der Kalk, um so weiter liegen die für leicht wirksamen und gesammten Aetzkalk gefundenen Werthe auseinander.

b) Bemessung des Kalkzusatzes bei Gaswasserdestillation. Bei der Destillation des Gaswassers mit Kalk behufs Gewinnung von

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69 u. 113.

Salmiakgeist ist der Kalkzusatz derart zu bemessen, dass sämmtliche Säureradikale an denselben gebunden werden. Bei Rohgaswasser, in welchem vorwiegend primäre Ammoniumsalze vorkommen, jedenfalls aber kein freies Ammoniak, würde daher zur Umsetzung eine dem Gehalt an Gesammtammoniak ungefähr äquivalente Kalkmenge erforderlich. In dieser Hinsicht wäre also ein von Knublauch[1]) vorgeschlagenes Verfahren richtig, wonach der Kalkzusatz mittels eines dem Ammoniakprober Fig. 127 (S. 676) nachgebildeten Cylinders bemessen wird, dessen Graduirung die für 1 ccm Gaswasser erforderliche Kalkmenge in Kilogramm direkt abzulesen gestattet.

Man ist indessen bei der Salmiakgeistfabrikation ziemlich allgemein dazu übergegangen, das Gaswasser vor dem Kalkzusatze vorzuwärmen, was den Zweck hat, einen grossen Theil der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs abzutreiben unter relativer Anreicherung des Ammoniaks, welches von dem Wasser energischer zurückgehalten wird als die verunreinigenden flüchtigen Säuren. Wie Verfasser anderwärts gezeigt hat, entweicht hierbei erheblich mehr von diesen sauren Gasen, als zur blossen Verwandlung der Ammoniaksalze aus primären in sekundäre Verbindungen erforderlich wäre; derart, dass nach geeigneter Vorwärmung thatsächlich ein grosser Ueberschuss von freiem Ammoniak — beiläufig $^2/_3$ vom Gesammtgehalt — vorhanden ist, welches also zur weiteren Isolirung keinen Kalk mehr bedarf.

a) Berechnung auf Grund der Gaswasseranalyse. Sicheren Aufschluss über die im vorgewärmten Gaswasser noch abzusättigenden Valenzen ergiebt nach dem Verfasser[2]) die vollständige Analyse. Die anzuwendende Kalkmenge berechnet sich dann einfach nach der Menge des gebundenen Ammoniaks ($17\,NH_3 : 28\,CaO$), die z. B. nach dem S. 678, Reihe b, verzeichneten Analysenbefunde nur 6,42 g im l beträgt (gegen 12,93 g freien Ammoniaks). Man braucht also, wenn z. B. 87 %-iger Kalk zur Verfügung steht, theoretisch pro 1 cbm dieses Gaswassers $6{,}42\frac{28 \cdot 100}{17 \cdot 87} = 12{,}2$ kg Kalk. —

Es bedarf jedoch nicht unbedingt der Kenntniss der ganzen Analyse des Gaswassers, um die mit Kalk abzusättigenden Valenzen zu erfahren. Aus einer einfachen Ueberlegung ergiebt sich, dass

1. je 17 Th. fixes Ammoniak gebrauchen 28 Th. Kalk zur Entbindung
2. - 22 - Kohlensäure - 28 - - - Bindung
3. - 34 - Schwefelwasserstoff - 56 - - - -

wonach sich der Kalkverbrauch für 1 cbm Gaswasser schon an der Hand einer entsprechenden Theilanalyse berechnen lässt.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1883, S. 584.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69.

Bestimmt man nämlich und bezeichnet in Procenten:
Ng den Gehalt an gesammtem Ammoniak;
Ns das schwach gebundene, bezw. freie Ammoniak; somit
Ng — Ns das fixe Ammoniak; ferner
C die Kohlensäure und
S den Schwefelwasserstoff; kennt man noch
n den Procentgehalt des Kalkes an wirksamem Aetzkalk, so sind auf je 1 cbm Gaswasser zu geben:

$$\left[\frac{28}{17}(Ng-Ns)+\frac{28}{22}C+\frac{56}{34}S\right]\times 10\times\frac{100}{n};$$

oder gekürzt und abgerundet:

$$\left[22\,(Ng-Ns+S)+17\,C\right]\frac{75}{n}\text{ kg Kalk.}$$

Diese Berechnung ist dem folgenden praktischen Beispiel zu Grunde gelegt, wobei zum Vergleich auch der auf Rohgaswasser benöthigte Kalk sich berechnet findet.

	Gaswasser I		Gaswasser II	
	a) Rohgaswasser	b) vorgewärmt	a) Rohgaswasser	b) vorgewärmt
Ammoniak, gesammt (Ng)	2,68 %	1,97 %	2,33 %	2,10 %
- schwach geb. (Ns) . .	2,38 -	1,75 -	2,10 -	1,92 -
Kohlensäure (C)	2,20 -	0,52 -	2,19 -	0,79 -
Schwefelwasserstoff (S)	0,15 -	0,06 -	0,186-	0,113-
1 cbm Gaswasser verlangen Kalk zu 74 % Ca O	47,9 kg	15,2 kg	46,9 kg	20,1 kg
Auf je 1 % NH_3 im Gaswasser sind Kalk erforderlich	17,9 kg	7,7 kg	20,1 kg	9,6 kg

(Aus den pro 1 % Ammoniak erforderlichen Kalkmengen geht der Vortheil der Vorwärmung gleichzeitig augenscheinlich hervor.)

β) Ermittelung des Kalkzusatzes durch Destillationsprobe (Methode des Verfassers)[1]). Das einfache technische Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass eine abgemessene Menge Gaswasser mit einem bestimmten Volumen Kalkmilch von bekanntem Gehalt gekocht wird, bis sämmtliches Ammoniak ausgetrieben ist; sodann titrirt man den Ueberschuss an nicht verbrauchtem Aetzkalk mit N.-Salzsäure und Phenolphtaleïn zurück, ganz ähnlich, wie bei der Gehaltsbestimmung des Kalkes nach S. 681 verfahren wurde. Zur Ausführung des Versuches

[1]) Journ. f. Gasbel. 1898, S. 69.

bringt man mittels der 20 ccm-Pipette 2 Füllungen Kalkmilch, entsprechend 2,8 g Kalk, in einen Kolben; (bei direkter Titration dieser Probe würde jedem Kubikcentimeter Normalsäure 1 % Calciumoxyd entsprechen). Dann lässt man hinzufliessen: 25 bis 50 ccm, wenn es sich um Rohgaswasser, 100 ccm, wenn es sich um vorgewärmtes Gaswasser handelt. Man verdünnt den Kolbeninhalt auf etwa 200 ccm und erwärmt über freier Flamme unter Umschütteln, bis das Sieden beginnt. Dann lässt man bei kleiner Flamme $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang weiter kochen, so lange, bis alles Ammoniak fort ist und die entweichenden Dämpfe rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Die Flüssigkeit wird jetzt abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Phenolphtaleïn bis zur starken Rothfärbung versetzt, worauf man den Kalküberschuss mit N.-Salzsäure zurücktitrirt. 1 ccm N.-Salzsäure = 0,028 g Calciumoxyd.

Es wurden beispielsweise bei derartiger Behandlung eines vorgewärmten Gaswassers mit 74 %-igem Kalk zurückgebraucht: 41,3 ccm N.-Salzsäure, entsprechend einem Ueberschuss von $41{,}3 \times 0{,}028 \frac{100}{74} =$ 1,563 g Kalk zu 74 %. Es waren

angewandt	2,800 g Kalk
Ueberschuss	1,563 - -
somit Verbrauch	1,237 g Kalk

d. h. auf 1 cbm vorgewärmtes Gaswasser sind 12,4 kg Kalk erforderlich.

Kontrolversuche dieser einfachen Methode neben den unter *a*) bezeichneten Bestimmungsarten haben die Zuverlässigkeit der technischen Methode bestätigt. Beispielsweise wurde der auf 1 cbm eines vorgewärmten Gaswassers nöthige Kalkaufwand an der Hand der vollständigen Analyse zu 14,3 kg berechnet, auf Grund der Bestimmungen von fixem Ammoniak (Ng—Ns), Schwefel (S) und Kohlensäure (C) nach der auf vorangegangener Seite gegebenen Formel zu 14,7 kg, und endlich mittels der Destillationsprobe zu 14,4 kg.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass man im praktischen Betrieb den Kalkzusatz etwas höher nimmt, als das Untersuchungsergebniss verlangen würde. Doch ist dieser Mehraufwand nicht erforderlich im Hinblick auf den Schwefelwasserstoffgehalt des Gaswassers, der nach Angaben fast aller Lehrbücher nur durch einen Ueberschuss von Kalk vollständig zurückgehalten werden könne. Wie Verf. nachgewiesen hat, geht Schwefelwasserstoff auch bei grösstem Kalküberschuss mit den abdestillirenden Dämpfen über, er gelangt jedoch nicht bis in das fertige Produkt.

B. Reiner Salmiakgeist.

a) Grädigkeit. Dieselbe wird nach dem specifischen Gewicht angegeben. Salmiakgeist des Handels zeigt etwa das spec. Gewicht 0,91 bei 15° C., entsprechend 25 % NH_3; die officinelle Lösung (Liquor ammonii caustici) vom spec. Gewicht 0,96 enthält etwa 10 % NH_3; stärkster Salmiakgeist, für Eisfabrikation begehrt (sog. „Eissalmiak"), wird bis zur Stärke vom spec. Gew. 0,87 (bei 12° C.), entsprechend 38,4 % NH_3 geliefert.

Die genaueste Bestimmung der specifischen Gewichte von reiner Ammoniakflüssigkeit rührt von Lunge und Wiernik her (Ztschr. f. angew. Chem. 1889, 181) und hat zu folgender Tabelle geführt:

Specifische Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C.

Spec. Gew. bei 15°	Proc. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spec. Gew. für ±1°	Spec. Gew. bei 15°	Proc. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° g	Korrektion des spec. Gew. für ±1°
1·000	0·00	0·0	0·00018	0·940	15·63	146·9	0·00039
0·998	0·45	4·5	0·00018	0·938	16·22	152·1	0·00040
0·996	0·91	9·1	0·00019	0·936	16·82	157·4	0·00041
0·994	1·37	13·6	0·00019	0·934	17·42	162·7	0·00041
0·992	1·84	18·2	0·00020	0·932	18·03	168·1	0·00042
0·990	2·31	22·9	0·00020	0·930	18·64	173·4	0·00042
0·988	2·80	27·7	0·00021	0·928	19·25	178·6	0·00043
0·986	3·30	32·5	0·00021	0·926	19·87	184·2	0·00044
0·984	3·80	37·4	0·00022	0·924	20·49	189·3	0·00045
0·982	4·30	42·2	0·00022	0·922	21·12	194·7	0·00046
0·980	4·80	47·0	0·00023	0·920	21·75	200·1	0·00047
0·978	5·30	51·8	0·00023	0·918	22·39	205·6	0·00048
0·976	5·80	56·6	0·00024	0·916	23·03	210·9	0·00049
0·974	6·30	61·4	0·00024	0·914	23·68	216·3	0·00050
0·972	6·80	66·1	0·00025	0·912	24·33	221·9	0·00051
0·970	7·31	70·9	0·00025	0·910	24·99	227·4	0·00052
0·968	7·82	75·7	0·00026	0·908	25·65	232·9	0·00053
0·966	8·33	80·5	0·00026	0·906	26·31	238·3	0·00054
0·964	8·84	85·2	0·00027	0·904	26·98	243·9	0·00055
0·962	9·35	89·9	0·00028	0·902	27·65	249·4	0·00056
0·960	9·91	95·1	0·00029	0·900	28·33	255·0	0·00057
0·958	10·47	100·3	0·00030	0·898	29·01	260·5	0·00058
0·956	11·03	105·4	0·00031	0·896	29·69	266·0	0·00059
0·954	11·60	110·7	0·00032	0·894	30·37	271·5	0·00060
0·952	12·17	115·9	0·00033	0·892	31·05	277·0	0·00060
0·950	12·74	121·0	0·00034	0·890	31·75	282·6	0·00061
0·948	13·31	126·2	0·00035	0·888	32·50	288·6	0·00062
0·946	13·88	131·3	0·00036	0·886	33·25	294·6	0·00063
0·944	14·46	136·5	0·00037	0·884	34 10	301·4	0·00064
0·942	15·04	141·7	0·00038	0·882	34·95	308·3	0·00065

b) Anorganische Verunreinigungen. Als solche kommen in Betracht: Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, wenn es bei der Destillation an Kalk fehlte; Chlor, Kalk, die als Bestandtheile des Kühlwassers bei undichten Apparaten zu dem reinen Wasser in den Absorptionsgefässen gelangt sein konnten; Eisen, Kupfer, in Spuren, schon von der Bereitung des destillirten Wassers herrührend. Man prüft demgemäss der Reihe nach qualitativ mit folgenden Reagentien: ammoniakalische Bleiacetatlösung, Chlorcalcium, Essigsäure + Silberlösung, Oxalsäurelösung, Schwefelammonium, Rhodanammonium. — Vom Salmiakgeist des Handels kann verlangt werden, dass er frei ist von den genannten Verunreinigungen, dass er somit als „chemisch rein" gelten kann.

c) Empyreumatische Bestandtheile. Pyridinartige Körper, welche dem Salmiakgeist schlechten Geruch ertheilen, und welche auch das mitunter auftretende Nachdunkeln der ursprünglich klaren Flüssigkeit verschulden sollen, fehlen selten vollkommen. Sobald sie in dem Produkt in erhöhtem Maasse auftreten, muss zur Reinigung der Kohlenfilter des Fabrikationssystemes geschritten werden, welche das Empyreuma aus den Ammoniakdämpfen absorbiren. Es erscheint daher schon in dieser Hinsicht eine häufige Kontrole des Produktes angezeigt.

Durch Eintauchen eines Stückes Filtrirpapier in den zu prüfenden Salmiakgeist kann man nach Verflüchtigung des Ammoniaks den empyreumatischen Geruch wahrnehmen; in kurzer Zeit verfliegt jedoch auch dieser. — Viel deutlicher tritt der Geruch in die Erscheinung, wenn man eine kleine Flüssigkeitsprobe mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Verfasser giebt zu der Probe Lackmustinktur, übersäuert um ein Weniges und wirft dann etwas Schlämmkreide in die Flüssigkeit, welche den Säureüberschuss bindet.

Nach Wittstein[1]) weist man theerige Stoffe bezw. organische Basen im Salmiakgeist nach durch tropfenweises Hinzufügen desselben zu Salpetersäure, die mit $^1/_4$ ihres Volumens durch Wasser verdünnt ist. Es tritt eine rosenrothe Färbung auf, die jedoch bei weiter fortgesetztem Hinzutröpfeln bis zur Neutralisation wieder verschwindet[2]).

C. Flüssiges (komprimirtes) Ammoniak.

Das unter Druck verflüssigte Ammoniak, welches in Stahlbomben als „flüssiges Ammoniak" in den Handel kommt und namentlich für Zwecke der Eisbereitung dient, ist durchaus nicht als chemisch reines Produkt anzusprechen. Es enthält vielmehr kleine Mengen von Wasser und

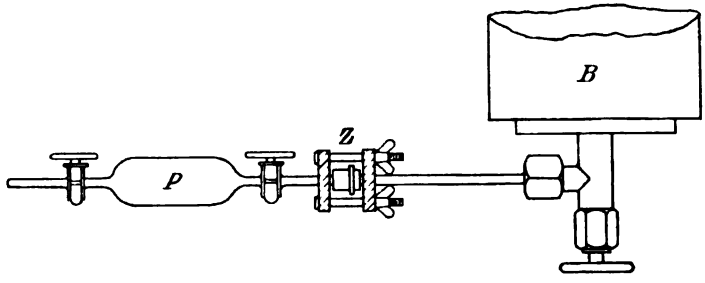
[1]) Dingl. polyt. Journ. **218**, 512.

[2]) Vgl. ferner die im Druck befindliche 4. Auflage von Lunge's „Steinkohlentheer und Ammoniak", bearbeitet von H. Köhler.

organischen Substanzen, welche von Lange und Hertz[1]) als im Wesentlichen aus Pyridin, Acetonitril, Aethylalkohol und wenig Maschinenöl bestehend erkannt worden sind. Die Gegenwart dieser Verunreinigungen, welche bis etwa 2% betragen können, wird unter Umständen für die Anwendung des flüssigen Ammoniaks störend, und ist daher ihre Bestimmung, wenigstens der Gesammtmenge nach, von einiger Bedeutung. Die für Salmiakgeistuntersuchung üblichen Gehaltsbestimmungen reichen hier selbstredend nicht mehr aus. Man pflegt eine Probe des verflüssigten Gases unter noch näher zu bezeichnenden Vorsichtsmaassregeln freiwillig verdunsten zu lassen und bestimmt den nicht gasförmigen Rückstand mittels Wägung oder volumetrisch.

a) Bunte und Eitner[2]) haben einen Weg für die Probenahme angegeben, bei welchem eine Verunreinigung der Probe durch Kondensation

Fig. 128.



des Wasserdampfes aus der Luft ausgeschlossen ist. Zur Aufnahme des flüssigen Ammoniaks dient eine etwa 75 ccm fassende, mit zwei Hähnen versehene Pipette *P*, deren Eingangsrohr mit einem glattgeschliffenen Wulst versehen ist. Die Bombe *B* (Fig. 128) mit dem zu prüfenden Ammoniak wird mit dem Ventil nach unten gelagert, der seitliche Stutzen mittels Ueberwurfmutter mit einem dünnen Messingrohr versehen, das nach aussen in einen glatten Flansch endigt. Gegen diesen wird die Pipette mit dem erwähnten Wulst unter Dichtung mit einer Lederscheibe festgepresst, was mittels der abnehmbaren Zwinge *Z* leicht zu bewerkstelligen ist. Ueberführung der Probe aus der Bombe in die horizontal gelagerte Pipette erfolgt, indem man erst das Ventil öffnet und nach Vertreibung der Luft den äusseren Pipettenhahn schliesst. Wenn sich dann etwa $^2/_3$ des Pipettenraumes mit flüssigem Ammoniak gefüllt hat, schliesst man das Ventil sowie den zweiten Hahn der Pipette und

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1897, S. 224.
[2]) Journ. f. Gasbel. 1897, S. 174.

nimmt diese ab. Die Einwage ist zu bestimmen. Sodann verbindet man die Pipette in aufrechter Stellung vom oberen Rohre aus mit 3 hintereinander geschalteten tarirten Trockenröhren, die mit Aetzkali gefüllt sind, und öffnet den oberen Pipettenhahn vorsichtig, so dass durch Abdunsten des Ammoniaks ein langsamer Gasstrom die Röhren passirt; derselbe wird geregelt durch Quecksilbertauchung am Ende der Anordnung. Nach 4 bis 6 Stunden ist dieser Theil des Versuches beendigt. In der Pipette verbleiben einige Tropfen einer braunen Flüssigkeit, die theils aus Wasser besteht, gesättigt mit Ammoniak, theils aus alkoholartigen organischen Substanzen und Kohlenwasserstoffen, durch Spuren theeriger Bestandtheile gefärbt. Die Pipette wird nun in einem Luftbad unter Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes auf 70 bis 80° erhitzt, wobei die flüchtigen organischen Verbindungen sowie das Wasser in die vorgelegte Kaliröhre übergetrieben werden. Eine Spur zurückbleibender organischer Substanz wird als solche mit der Pipette gewogen. Andererseits wird die Gesammtmenge von flüchtigen organischen Substanzen und Wasser aus der Gewichtszunahme der Kaliröhre ermittelt.

Fig. 129.

Beispielsweise wurden durch diese Methode gefunden: höher siedende organische Substanzen = 0,08 %; flüchtige alkoholartige Stoffe und Wasser = 0,41 %; Gesammtverunreinigung somit = 0,49 %.

β) Urban[1]) bewirkt die Probenahme auf die nämliche Weise, wie vorhin beschrieben, sieht jedoch von einer genauen gewichtsanalytischen Bestimmung ab und misst die Probe sowie den Verdampfungsrückstand volumetrisch. Zu dem Ende ist die etwa 70 ccm fassende Pipette (Fig. 129) mit einer Graduirung versehen. Insbesondere ist das eine Ende bis zum Hahn als 5 mm weite Röhre ausgestaltet und in $^1/_{20}$ ccm eingetheilt. Zur Probenahme werden 40 bis 50 ccm flüssiges Ammoniak eingefüllt, dessen spec. Gew. zu 0,617 gesetzt werden kann. Man lässt das Gas ohne Vorlage freiwillig abdunsten, erwärmt den Rückstand noch einige Zeit auf 30°, um das gelöste Ammoniak auszutreiben, und liest sein Volumen an der feinen Graduirung ab. Das spec. Gew. des Rückstandes ist mit 0,8 bis 0,9 in Rechnung zu setzen. Für oft wiederkehrende technische Untersuchungen bietet die volumetrische Methode den Vorzug der Einfachheit; doch dürfen sehr genaue Resultate mit Hülfe derselben nicht erwartet werden.

[1]) Chemikerzeitung 1897, S. 720.

VII. Ammoniaksalze.

Die Verarbeitung von Gaswasser, insbesondere von koncentrirtem Gaswasser auf Ammoniaksalze erfolgt fast ausschliesslich in besonderen chemischen Fabriken, mit Ausnahme des schwefelsauren Ammons, das auch in Gasanstalten in grosser Menge hergestellt wird; derart, dass manche Werke ihre gesammte Gaswasserproduktion auf Sulfat verarbeiten. Von technischen Präparaten kommen in Betracht: Ammoniumsulfat, Chlorammonium, salpetersaures Ammonium, Ammoniumkarbonat, Rhodanammonium[1]).

Einige andere Ammoniumpräparate werden für den Laboratoriumgebrauch in kleineren Mengen hergestellt; so das oxalsaure, chromsaure, vanadinsaure, molybdänsaure, phosphorsaure Salz.

Die Untersuchung der Ammoniaksalze hat sich in erster Linie auf Ermittelung des Ammoniakgehaltes zu erstrecken, auf welchen es bei einigen Präparaten allein ankommt, so bei den zu Düngerzwecken dienenden Sulfaten und bei dem Karbonat. Bei anderen ist auch der Säurebestandtheil zu bestimmen, der von Bedeutung ist bei dem Nitrat, das zur Fabrikation von Sprengstoffen dient, ferner bei dem in der Färberei gebrauchten Rhodansalz und etwa noch bei dem Chlorid. Bei hygroskopischen oder verwitternden Salzen wird man noch den Feuchtigkeitsgehalt ermitteln.

Um auf die gewöhnlichen Verunreinigungen technischer Präparate zu prüfen — Unlösliches in Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk, organische Substanzen — löst man 50 g in Wasser auf, sammelt das Unlösliche auf einem Filter, welches gegen ein gleich schweres zweites Filter tarirt ist, und wiegt nach dem Trocknen. Das Filtrat wird zum Liter verdünnt; je 250 ccm desselben dienen zur Bestimmung accessorischer Verunreinigungen durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und durch Kalk. Findet man mehr SO_3 oder Cl, als das gefundene CaO zu binden vermag, so verrechnet man den Ueberschuss auf Ammoniumsalz. Umgekehrt würde vorhandener Kalküberschuss als Chlorcalcium bezw. Gyps anzusprechen sein. — Ebenfalls 250 ccm der Versuchslösung werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und mit einer etwa 0,1 %-igen Chamäleonlösung zur Ermittelung der organischen Substanz titrirt. Man kann

---

[1]) Ammoniumsuperphosphat, welches etwa $1^1/_2$ Jahrzehnt hindurch in mehreren Gasanstalten als Nebenprodukt bei der Gasreinigung gewonnen und zu Düngerzwecken verkauft wurde, hat seine Bedeutung mit dem Sinken der Ammoniakpreise verloren.

annehmen, da es ja nur auf technische Prüfung ankommt, dass 1 Gewichtstheil Chamäleon 5 Gewichtstheile organische Substanz oxydirt. — Schliesslich ist noch das Augenmerk zu richten auf gewisse specifische Verunreinigungen der einzelnen Salze, deren Untersuchung auf die wichtigsten Bestandtheile im Uebrigen sich wie folgt gestaltet.

a) Ammoniumsulfat. Das Salz kommt fast immer in etwas feuchtem Zustand in den Handel, oft auch noch etwas sauer und schwach gefärbt durch Spuren von organischen Basen.

α) Gehaltstabelle der Auflösungen bei 15° C.[1]).

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	1,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

β) Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden auf einem Uhrglas 2 Stunden lang bei 110° C. getrocknet und dann zurückgewogen.

γ) Ammoniakgehalt. 1. Bestimmung desselben durch Destillation erfolgt nach den für Gaswasseruntersuchung S. 674 gegebenen Regeln. Zur Gewinnung einer guten Durchschnittsprobe werden 10 g Sulfat in Wasser gelöst und auf $^1/_2$ l verdünnt. Hiervon werden 50 ccm — entsprechend 1 g Substanz — in den Destillirkolben gebracht, etwa auf das dreifache Volumen mit Wasser verdünnt und nach Hinzufügen von 2 bis 3 ccm Natronlauge destillirt. In der Vorlage befinden sich 20 ccm N.-Schwefelsäure, deren Ueberschuss nach dem Versuch mit N.-Natronlauge zurücktitrirt wird.

1 ccm N.-Schwefelsäure = 0,017 g Ammoniak.

Reines Ammoniumsulfat enthält 25,75 % Ammoniak; 1 g desselben braucht daher $\frac{0{,}2575}{0{,}017}$ = 15,2 ccm N.-Schwefelsäure.

[1]) Lunge, Steinkohlentheer und Ammoniak, III. Aufl., S. 515.

2. Azotometrische Bestimmung nach Knop. Das Wesen dieser Methode nebst Apparat zur Ausführung sind im Bd. I, S. 116 ff. eingehend erklärt worden. Das Ammoniumsalz wird zersetzt durch unterbromigsaures Alkali, welches allen Stickstoff in Freiheit setzt nach der Formel $3\,Na\,Br\,O + 2\,NH_3 = 3\,Na\,Br + 3\,H_2O + 2\,N$. Der gasförmig entwickelte Stickstoff wird als solcher gemessen und kann nach den an citirter Stelle gegebenen Regeln bezw. Tabellen auf das entsprechende Gewicht umgerechnet werden; aus dem Stickstoffgewicht ergiebt sich das Ammoniakgewicht durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{17}{14} = 1{,}214$. Doch bleibt man nicht selten bei dem Ausdruck des Stickstoffgehaltes, zumal wenn es sich, wie gewöhnlich, um Verwendung des Sulfates als künstlichen Dünger handelt.

Man kann auch die Feststellung des Normalvolumens und die Umrechnung von Volumen in Gewicht vollständig umgehen, indem man neben dem Hauptversuch einen Parallelversuch mit einer Salzlösung von bekanntem Ammoniakgehalt anstellt, und nun das Resultat der beiden Versuche (während welcher sich natürlich Druck- und Temperaturverhältnisse nicht ändern dürfen) vergleicht. Die Vergleichsflüssigkeit wird hergestellt durch Auflösen von 15,2422 g Chlorammonium (rein, wasserfrei) in 1 Liter; 10 ccm davon enthalten 0,04 g Stickstoff, dessen Volumen A durch den Parallelversuch zu bestimmen ist. — Zum Hauptversuch werden 20 g der Probe auf 1 Liter gelöst; davon werden 10 ccm, entsprechend 0,2 g Sulfat, zersetzt; es ergiebt sich ein Stickstoffvolumen B, aus dessen Vergleich gegen A wir das Gewicht erfahren.

Dem Volumen A entsprechen 0,04 g Stickstoff,
- - B somit $0{,}04\,\frac{B}{A}$ g -

Beispielsweise ergab der Parallelversuch aus 10 ccm Vergleichslösung, entsprechend 0,04 g Stickstoff, 32,3 ccm Stickstoff. Beim Hauptversuch wurden unter den nämlichen Bedingungen aus 10 ccm Sulfatlösung erhalten 30,4 ccm Stickstoff; letzterem Volumen entsprechen also $\frac{0{,}04 \cdot 30{,}4}{32{,}3} = 0{,}03765$ g Stickstoff, welche in 0,2 g Salz enthalten waren:

dieses enthält somit $\frac{3{,}765}{0{,}2} = 18{,}82\,\%$ Stickstoff.

Reines Ammoniumsulfat enthält 21,21 % Stickstoff.

δ) Schwefelsäuregehalt. Zur Ermittelung desselben werden 50 ccm der Auflösung, von welcher auch die Probe zur Ammoniakbestimmung nach γ (durch Destillation oder azotometrisch) entnommen wurde — entsprechend 1 g Sulfat — mit Chlorbaryumlösung ausgefällt.

Das Gewicht des Niederschlages von schwefelsaurem Baryum bezeichnet durch Multiplikation mit 34,33 den Schwefelsäuregehalt (SO_3) des Salzes in Procent. Derselbe beträgt in reiner Substanz 60,60 % SO_3.

ε) Freie Schwefelsäure bestimmt man in 50 ccm von der nämlichen Probeflüssigkeit (entsprechend 1 g Substanz) durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator. 1 ccm dieser Titerflüssigkeit entspricht 0,49 % freie Schwefelsäure (H_2SO_4).

ζ) Glührückstand. 2 g des Salzes werden in bedecktem Platintiegel bei hin- und herbewegter Flamme verflüchtigt, der Rückstand gewogen.

b) Chlorammonium. Neben der Bestimmung auf die wesentlichen Bestandtheile ist das Salz noch zu prüfen auf Eisen, welches im Handelsprodukt nicht selten vorkommt und demselben schlechtes Aussehen ertheilt, sowie seiner Anwendung in der Färberei hinderlich ist.

α) Gehaltstabelle der Auflösungen bei 15° C. (nach Gerlach)[1]).

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	22	1,06479
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04804	23	1,06754
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	24	1,07029
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	25	1,07304
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	26	1,07375
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929		
7	1,02180	14	1,04325	21	1,06204		

β) Feuchtigkeit. 5 g des Salzes werden im tarirten Wägegläschen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zurückgewogen.

γ) Ammoniakgehalt. Bestimmung durch Destillation nach S. 691 oder azotometrisch nach S. 692; im letzteren Falle werden 16 g des Salzes zu 1 l gelöst. — Reines Ammoniumchlorid enthält 31,78 % NH_3.

δ) Chlor. Titration desselben mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung nach dem Verfahren von Mohr (vgl. Bd. I, S. 114). Als Probeflüssigkeit kann eventuell die für Ammoniakbestimmung bereitete Auflösung (10 : 500) dienen, von welcher 10 ccm, entsprechend 0,2 g Salmiak, mit Wasser verdünnt werden. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 0,00355 g Cl. — Reines Ammoniumchlorid enthält 66,35 % Cl.

ε) Eisenbestimmung; titrimetrisch mittels $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung nach Reduktion einer Probe mit Zink.

[1]) Lunge, Steinkohlentheer und Ammoniak, III. Aufl., S. 514.

ζ) Gesammtrückstand; wie unter a) ζ) (S. 693).

c) Ammoniumkarbonat. Je nach dem Sättigungsgrad hat man mit Karbonaten von verschiedenem Kohlensäuregehalt zu rechnen. Divers[1]) unterscheidet neutrales Salz $(NH_4)_2 CO_3, H_2O$, halbsaures Salz $(NH_4)_4 H_2 (CO_3)_3, H_2O$, saures Salz $(NH_4) H (CO_3)$, karbaminsaures Salz $(NH_4) CO_2 (NH_2)$. Das käufliche kohlensaure Ammoniak, das Hirschhornsalz des Handels, kann als in der Mitte zwischen den beiden letztgenannten Salzen stehend aufgefasst werden; es enthält dementsprechend etwa 31 % Ammoniak. Ein engliches Produkt, das als Ammonium carbonicum albissimum (modo anglico) im Handel anzutreffen ist, nähert sich mehr der Zusammensetzung des sauren Salzes mit nur 21 bis 23 % Ammoniak. Die Analyse dieser Salze beschränkt sich im Allgemeinen auf die Ammoniakbestimmung.

a) Gehaltstabelle wässriger Auflösungen von käuflichem kohlensaurem Ammoniak der Zusammensetzung:

$$31{,}3\,\%\ NH_3,\quad 56{,}6\,\%\ CO_2,\quad 12{,}1\,\%\ H_2O,$$

nach Lunge und Smith, folgt hier aus: „Lunge, Taschenbuch für Sodaindustrie, 2. Aufl., S. 229".

Spec. Gewichte der Lösungen von gewöhnlichem Ammoniumkarbonat bei 15° C.

Densimeter	Grade Baumé	Spec. Gewicht bei 15°	Procent kohlensaures Ammoniak	Veränderung des spec. Gewichts für ± 1°
0·5	0·6	1·005	1·66	0·0002
1	1·4	1·010	3·18	0·0002
1·5	2·1	1·015	4·60	0·0003
2	2·7	1·020	6·04	0·0003
2·5	3·4	1·025	7·49	0·0003
3	4·1	1·030	8·93	0·0004
3·5	4·7	1·035	10·35	0·0004
4	5·4	1·040	11·86	0·0004
4·5	6·0	1·045	13·36	0·0005
5	6·7	1·050	14·83	0·0005
5·5	7·4	1·055	16·16	0·0005
6	8·0	1·060	17·70	0·0005
6·5	8·7	1·065	19·18	0·0005
7	9·4	1·070	20·70	0·0005
7·5	10·0	1·075	22·25	0·0006
8	10·6	1·080	23·78	0·0006
8·5	11·2	1·085	25·31	0·0007

[1]) Lunge, Steinkohlentheer und Ammoniak, III. Aufl., S. 509, nach Journ. Chem. Soc. 1870, 8, 171.

Densimeter	Grade Baumé	Spec. Gewicht bei 15°	Procent kohlensaures Ammoniak	Veränderung des spec. Gewichts für ± 1°
9	11·9	1·090	26·82	0·0007
9·5	12·4	1·095	28·33	0·0007
10	13·0	1·100	29·93	0·0007
10·5	13·6	1·105	31·77	0·0007
11	14·2	1·110	33·45	0·0007
11·5	14·9	1·115	35·08	0·0007
12	15·4	1·120	36·88	0·0007
12 5	16·0	1·125	38·71	0·0007
13	16·5	1·130	40·34	0·0007
13·5	17·1	1·135	42·20	0·0007
14	17·8	1·140	44·29	0·0007
14·5	17·9	1·1414	44·90	0·0007

β) Ammoniakgehalt. Bestimmung desselben erfolgt durch Destillationsprobe nach S. 691.

Man kann auch direkt mit Säure titriren unter Anwendung von Methylorange oder Dimethylamidoazobenzol als Indikator, nach S. 673 unter b). Zum Versuch kommen 50 ccm der Auflösung des Salzes, wie solche zur Destillationsprobe dienen würde (10 g in 500 ccm Wasser), entsprechend 1 g Substanz.

γ) Rückstand. Ein solcher soll sich beim Erhitzen einer Probe auf dem Platintiegel nicht ergeben, worauf qualitativ zu prüfen ist.

d) Ammoniumnitrat. Im Hinblick auf die Verwendung des Salzes für die Sprengstofftechnik kommt ausser der Bestimmung des Ammoniakgehaltes noch diejenige der Salpetersäure und von salpetriger Säure, welche im Handelsprodukt nicht selten angetroffen wird, in Betracht.

α) Ammoniakbestimmung mittels Destillationsprobe nach S. 691. Reines Salz enthält 21,25 % NH_3.

β) Salpetersäure bestimmt man durch Reduktion der Säure zu Ammoniak, Abtreiben und Auffangen desselben in Normalsäure, deren Ueberschuss zurückgemessen wird. Demgemäss verdünnt man den Destillationsrückstand der eigentlichen Ammoniakbestimmung sub *α*) wieder mit Wasser, versetzt ihn mit Zinkstaub und destillirt noch einmal. Zur Vorlage genügen 15 ccm N.-Schwefelsäure. Da 34 Gewichtseinheiten Ammoniak 108 Salpetersäureanhydrid entsprechen, so bezeichnet der Verbrauch von je 1 ccm N.-Schwefelsäure = 0,054 g Salpetersäure (N_2O_5). Reines Nitrat enthält 67,50 % N_2O_5[1]).

[1]) Vgl. Genaueres über Salpetersäurebestimmung Bd. I, S. 273 ff.

γ) Salpetrige Säure. Man prüft qualitativ und gleichzeitig quantitativ bei Vorhandensein von nur kleinen Mengen (bis 0,008% N_2O_3) auf kolorimetrischem Wege, indem man 100 ccm der zur Ammoniakbestimmung gebrauchten Auflösung des Salzes, entsprechend 2 g Ammoniumnitrat, in einem hohen, engen Cylinder mit 2 ccm Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und dann 3 ccm Jodzinkstärkelösung hinzufügt. Gegenwart von Nitrit giebt sich durch Blaufärbung zu erkennen. Sofern sich die Färbung noch zum kolorimetrischen Vergleiche eignet, wiederholt man den Versuch, gleichzeitig mit solchem an einer Lösung von bekanntem Nitritgehalt nach den für die Bestimmung der salpetrigen Säure in Trinkwasser geltenden Regeln (vergl. Bd. I, S. 728).

Titrimetrisch ermittelt man grössere Gehalte an Nitrit mittels schwacher Kaliumpermanganatlösung (annähernd $^1/_{100}$ N.; 0,34 g $KMnO_4$ gelöst in 1 l). 50 ccm der mehrfach erwähnten Auflösung des Salzes, entsprechend 1 g Ammoniumnitrat, werden, ohne zu erwärmen, mit einem Ueberschuss der Chamäleonlösung und mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt. Den Ueberschuss titrirt man unverzüglich mit einer $^1/_{100}$ N.-Eisenammoniumsulfatlösung[1]) zurück und fügt tropfenweise wieder Chamäleonlösung hinzu bis zur schwachen Röthung. (Der Titer der Chamäleonlösung kann sofort in derselben Flüssigkeit kontrolirt werden, indem man nach beendigtem Versuch die dabei verwendete Menge Eisenlösung nochmals hinzufliessen lässt und wieder mit der Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Röthung titrirt.)

1 ccm $^1/_{100}$ N.-Chamäleon = 0,00019 g salpetrige Säure (N_2O_3).

Die Resultate sind genau, wenn man dafür Sorge trägt, dass der Versuch rasch zu Ende geführt wird, und dass dabei die Temperatur der zu titrirenden Flüssigkeit etwa 22° C. nicht übersteigt, in welchem Falle störender Einfluss von Seiten etwa vorhandener organischer Substanzen nicht zu erwarten ist[2]).

e) Rhodanammonium. Die Gewinnung des Salzes aus gebrauchter Gasreinigungsmasse ist neuerdings theilweise verdrängt worden durch die synthetische Herstellungsart, nach welcher sich Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in alkoholischer Lösung beim Erhitzen im Autoklaven zu Rhodanammonium vereinigen unter Bildung eines sehr reinen Produktes. Die Prüfung desselben wird sich in der Regel beschränken auf Feststellung des Ammoniak- und des Rhodangehaltes.

a) Ammoniakbestimmung mittels der Destillationsmethode nach S. 691, jedoch unter Anwendung von Magnesia an Stelle von Alkali.

[1]) Man löst 3,92 g Eisenammoniumsulfat (Mohr'sches Salz) zu 1 l.

[2]) Eine bessere Form der Chamäleonmethode ist Bd. I, S. 304 für saure Flüssigkeiten angegeben, und sind in der Anwendung auf Natriumnitrit bei „Farbstoffen" beschrieben worden. G. L.

weil letzteres auch aus der CNS-Gruppe Ammoniak entwickelt. Reines Salz enthält 22,37 % NH_3.

Nicht anwendbar ist hier für die Bestimmung des Ammoniak- bezw. Stickstoffgehaltes die S. 692 gegebene azotometrische Methode, da nach den Beobachtungen von Donath und Pollak[1]) bei Gegenwart von Rhodan stets ein grösseres Stickstoffvolumen entwickelt wird, als dem Ammoniakgehalt des Salzes entsprechen würde.

β) Rhodangehalt[2]). Man ermittelt denselben am einfachsten durch Oxydation einer gelösten Probe mittels Brom, wobei der Schwefel des Rhodans in Schwefelsäure verwandelt wird, um als solche bestimmt zu werden. Zur Ausführung des Versuches verdünnt man 50 ccm der für die Ammoniakbestimmung hergestellten Auflösung des Salzes, entsprechend 1 g Substanz, mit Wasser im Becherglas, erwärmt und versetzt mit etwas Salzsäure und Chlorbaryumlösung, wobei man beobachtet, ob durch etwaigen kleinen Schwefelsäuregehalt Trübung entsteht. In diesem Falle wird filtrirt, das klare Filtrat wieder erhitzt und nun tropfenweise mit so viel Bromwasser versetzt, bis ein kleiner Ueberschuss davon durch Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar wird. Der ausfallende schwefelsaure Baryt wird zur Wägung gebracht. Man erhält durch Multiplikation desselben mit 0,2489 das Gewicht des Rhodans (CNS).

Reines Rhodanammonium enthält 76,32 % CNS.

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1897, S. 741.

[2]) Vgl. auch Bd. I, S. 498 ff.

Calciumkarbid und Acetylen.

Von

Prof. Dr. **G. Lunge** in Zürich.

Die ersten Mittheilungen über die Analyse des technischen Calciumkarbids und Acetylens rühren von Lunge und Cedercreutz[1]) her und werden im Folgenden zunächst berücksichtigt werden.

Calciumkarbid.

Bei der Analyse des technischen Calciumkarbids steht in erster Linie die Gesammtausbeute an Gas, welches das Calciumkarbid bei der Behandlung mit Wasser bildet. Hiermit begnügt man sich wohl in den meisten Fällen, indem man das Gas als Acetylen ansieht und berechnet. Aber bekanntlich ist das aus technischem Calciumkarbid erhaltene Gas nie reines Acetylen und enthält vielmehr bis zu 4 % Verunreinigungen. Von solchen sind zu beachten: Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Nur die drei ersten dieser Körper sind als wesentliche Verunreinigungen anzusehen, indem der Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff einerseits dem Gase einen sehr üblen Geruch und giftige Eigenschaften ertheilen, und andererseits bei der Verbrennung desselben schädliche Säuren geben. Die in gutem Calciumkarbid vorhandene Menge von Schwefelcalcium und Phosphorcalcium ist nur sehr gering, da man sie durch passende Auswahl der Rohmaterialien auf ein Minimum bringen kann. Aber es kann ja eben darauf ankommen, zu untersuchen, ob man ein gutes Calciumkarbid vor sich habe oder nicht.

Das Ammoniak, das allerdings, wenn überhaupt, nur spurenweise vorkommt, könnte zur Bildung von Acetylenmetallverbindungen Veranlassung geben und ist auch bei der Reinigung mit Chlorkalk schädlich.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 651.

Bei dem Phosphorcalcium ist auch nicht zu übersehen, dass der Phosphorwasserstoff die Bildung von explosivem Acetylenkupfer zu begünstigen scheint (was vom Ammoniak entschieden gilt). Wenn grössere Mengen von Phosphorwasserstoff im Acetylen vorhanden sind, so kann dies sogar dahin führen, dass das Gas selbstentzündlich wird; es ist in der That ein Fall aus der Praxis bekannt, wo ein Calciumkarbid bei Berührung mit Wasser ein sich sofort selbstentzündendes Gas ergab. Auch bewirken die Verunreinigungen des Calciumkarbids oft eine Verstopfung des Acetylenbrenners durch ausgeschiedenen Kohlenstoff.

Probenahme. Nach Lunge und Cedercreutz wird die Untersuchung des Calciumkarbids ausserordentlich dadurch erschwert, dass die Blöcke, in denen es im Handel vorkommt, nichts weniger als homogen sind. Man sollte also ein Durchschnittsmuster durch Zerkleinerung und gutes Durchmischen einer grösseren Menge herstellen. Aber es ist garnicht daran zu denken, dies in der sonst gewöhnlichen Weise zu bewirken. Während der längeren Zeit, die nothwendiger Weise vergehen muss, bis man die harte Masse genügend zerkleinert, fein gerieben und durchgemischt hat, wird durch die Luftfeuchtigkeit ein erheblicher Theil des Karbids zersetzt, wie es schon der Geruch anzeigt. Es bleibt also nichts übrig, als sich mit einem schnellen Zerschlagen in Stücke, etwa von Erbsengrösse, zu begnügen, die man auch nur gröblich durchmischen kann. Um auf diesem Wege ein auch nur einigermaassen als Durchschnitt anzusehendes Muster zu erlangen, muss man mindestens 50 g, besser aber 100 g, für jede Untersuchung verwenden. Selbst dann kann man noch nicht sicher sein, ein wirklich richtiges Durchschnittsmuster zu erhalten. Dies wäre aber möglich, wenn man mehrere faustgrosse Stücke aus verschiedenen Theilen der Schmelze entnähme und diese in einer geschlossenen Kugelmühle oder in einer ähnlichen, die Luft abhaltenden Vorrichtung zerkleinerte und zugleich mischte. Dann könnte man sich auch bei der Analyse mit Portionen von etwa 10 g begnügen, für die man ein gewöhnliches (graduirtes) Glasgasometer verwenden kann, da sie nicht viel über 3 l Gas abgeben. Aber man müsste dann den Zerkleinerungsapparat so einrichten, dass er jedesmal vollkommen gereinigt und getrocknet werden könnte. Mangels eines solchen wird es eben bei Portionen von 50—100 g bleiben müssen.

In ganz ähnlichem Sinne äussert sich Paul Wolff[1]): Besonders wenn es im Block geschmolzen war, können nebeneinander liegende Stellen ganz ungleiche Resultate geben. In den Fabriken, die mit Abstich arbeiten, wird von jedem Abstich sofort ein Stück genommen und

[1]) Ztschr. f. Calciumkarbidfabr. III, 243.

bei Seite gelegt. Wo man Blockkarbid macht, wird der Block zunächst von der Kruste befreit, in Stücke zerschlagen, dabei möglichst viele Einzelproben genommen und dann noch weiter durch Steinbrecher etc. zerkleinert. Das noch heisse Karbid kann auf diesem Wege, besonders bei der in den Fabriken herrschenden hohen Temperatur, ohne wesentlichen Verlust durch Anziehung von Wasserdampf zerkleinert und die Proben zur Analyse daraus entnommen werden. Ganz anders liegt es bei der Probenahme durch den Empfänger oder Sachverständigen. Hier muss man aus mindestens einem Zehntel der Trommeln, unter möglichst gleichmässiger Auswahl derselben, Proben in der Art entnehmen, dass jede der Trommeln geöffnet und schnell umgeschüttet wird; während des Umschüttens sind aus jeder Lage und jeder Grösse der Stücke Proben zu nehmen, in eine bereitstehende Blechbüchse zu werfen und diese luftdicht zu verschliessen und zu versiegeln. Der Chemiker muss dann im Laboratorium den Inhalt der Büchse in einem eisernen Mörser mit breitem Pistill rasch zerkleinern, gut durchmischen und daraus für jede Einzelprobe nicht unter 50 g entnehmen.

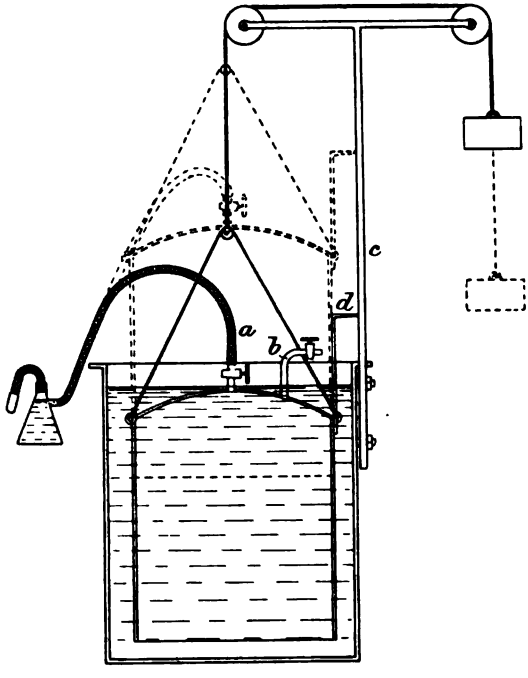
Gasausbeute. Je mehr man zur Analyse verwenden kann, desto besser, aber man kommt dann bald auf unbequeme Grössen von Apparaten. 100 g chemisch reines Calciumkarbid würden 40,625 g reines Acetylen liefern, welche bei 0° und 760 mm Druck im trockenen Zustande ein Volumen von 34,877 l einnehmen. Technisches Calciumkarbid giebt natürlich weniger Gas aus; nach der häufig gegebenen Vorschrift (vgl. allerdings weiter unten) sollte es nicht unter 300 l pro kg liefern. Da man aber das Gas bei gewöhnlicher Temperatur und Druck und im feuchten Zustande auffangen und messen muss, wobei es unter Umständen bis 20 % mehr Raum einnehmen kann, so müssen die Apparate eine entsprechende Grösse haben, es muss also z. B. zur Untersuchung von 100 g Calciumkarbid ein Gasometer von mindestens 40 l Inhalt vorhanden sein.

Da für diesen Fall die gewöhnlichen Laboratoriumsgasometer doch nicht ausreichen, so kann man z. B. einen Apparat wie Fig. 130 anwenden, bestehend aus einem mit Wasser gefüllten, oben offenen Blechcylinder, in dem eine Blechglocke durch Rollen und Gegengewicht schwebend erhalten wird. Zum Einleiten des Gases kann man in bekannter Weise ein bis zum Boden führendes und sich dort nach oben umbiegendes festes Rohr verwenden, oder auch ein in den Deckel der Glocke einmündendes kurzes Rohr, das mit dem Entwickelungsgefäss durch ein Kautschukrohr verbunden ist, so dass die Glocke ungehindert emporsteigen kann, wie es durch die punktirten Linien in Fig. 130 bei *a* versinnlicht ist. Jedenfalls befindet sich im Deckel ein Stutzen mit Hahn *b*, durch welchen das Gas nach Beendigung der Operation ausgetrieben und verbrannt werden kann. Durch Anbringung einer Theilung an einer der Führungen *c*

und einen Zeiger *d* kann man das Volumen des entwickelten Gases ablesen.

Wenn man kein Gasometer der eben beschriebenen Art zur Verfügung hat, so kann man sich mit dem Bd. I, S. 448 abgebildeten Apparate behelfen; doch müsste bei Anwendung von 50 g Calciumkarbid die Flasche einen Inhalt von 20 l haben. Man wird das Wasser abwechselnd in zwei graduirte Cylinder ablaufen lassen und kann das Gasvolumen auf diesem Wege recht genau messen. Statt der graduirten Cylinder kann man natürlich auch eine zweite Flasche anwenden, die mit der ersten durch ein ebenfalls von einem Bodentubulus ausgehendes Kautschukrohr verbunden ist, wie es H. Bamberger[1]) vorschlägt (Fig. 131); doch ist das Höher- und Tieferstellen bei Flaschen von 20 l Inhalt keine sehr angenehme Aufgabe.

Fig. 130.



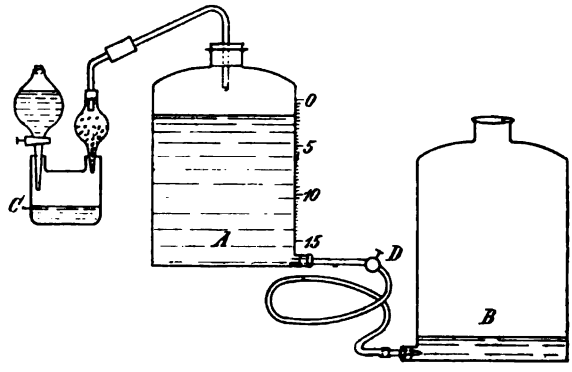
Selbstverständlich muss man berücksichtigen, dass das Acetylen in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Man darf also unter keinen Umständen reines Wasser als Sperrwasser benutzen, sondern nur solches, welches mit Acetylen vollständig gesättigt ist. Auch koncentrirte Kochsalzlösung löst als Sperrflüssigkeit sehr wenig Acetylen auf, muss aber immerhin auch einmal mit Gas behandelt sein, ehe man den Apparat für genauere Messungen verwenden kann. Man kann auch das Sperrwasser noch mit einer dünnen Oelschicht bedecken, doch ist dies bei Beobachtung der eben erwähnten Maassregeln unnöthig. Uebrigens löst auch das Oel etwas Acetylen auf, wie Fuchs und Schiff gezeigt habe

Zur Zersetzung des Calciumkarbids und Entwickelung des Acetylens kann man entweder die in Fig. 131 oder 132 skizzirten Apparate anwenden,

[1]) Ztsch. f. angew. Chem. 1898, 242.

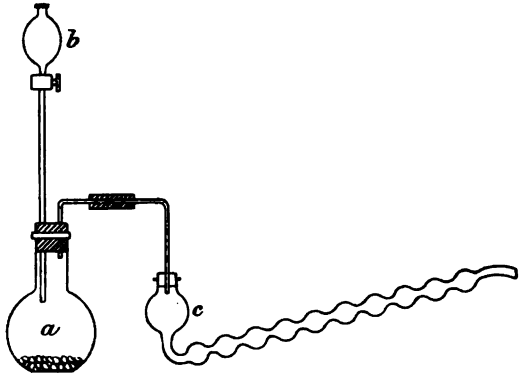
bei denen das abgewogene Karbid in den Kolben kommt und das Wasser dann einlaufen gelassen wird; oder aber man kann, wie in Fig. 133 gezeigt, umgekehrt verfahren, nämlich den Kolben *a* mit Kochsalzlösung beschicken, das Karbid in dem Rohre *b* abwägen, sofort in den weiten

Fig. 131.



und dicken Kautschukschlauch *c* stecken, der mindestens an diesem Ende ganz trocken sein muss, und dann durch Heben von *c* das Karbid in die Flüssigkeit fallen lassen. Um die Gasentwickelung nicht allzu stürmisch zu machen, wird man besser einen entsprechend starken Quetschhahn *d* einschieben und das Karbid in mehreren Portionen nach *a* gelangen lassen. In wenigen Minuten ist alles beendigt, was natürlich durch Umschütteln beschleunigt wird. Das zuletzt beschriebene Verfahren hat den Vortheil, dass man nicht wie bei dem ersten jedesmal den Kolben *a* vorher sorgfältig trocknen muss. Das erstere dagegen eignet sich mehr für den Fall, dass man das Gas nicht messen, sondern seine Verunreinigungen bestimmen will (s. u.). Auch der Bamberger'sche Apparat, Fig. 134, hat in der Flasche *C* eine ähnliche Vorrichtung, wie Fig. 131 u. 132, nämlich einen Tropftrichter; ausserdem auch eine mit

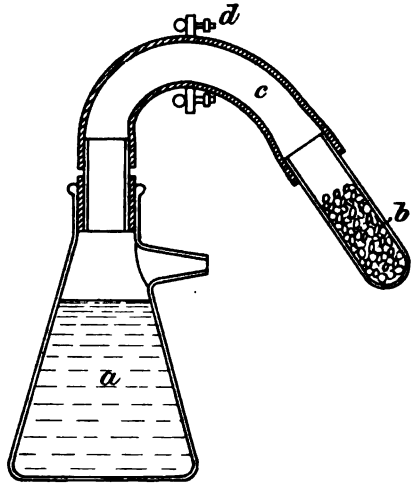
Fig. 132.



Baumwolle gefüllte Kugel im Gasabführungsrohre. Vgl. auch den ganz ähnlichen Apparat von Fuchs und Schiff, Chem.-Ztg. **21**, 875.

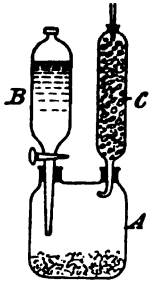
Bamberger hatte ursprünglich[1]) seinen Entwickelungsapparat für gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes an reinem Calciumkarbid bestimmt, indem man aus der Flasche *A* das Gas, welches durch den Tropftrichter *B* entwickelt wird, durch ein Chlorcalciumrohr *C* entweichen lässt (Fig. 134) und den Gewichtsverlust des ganzen Apparates bestimmt. Reines CaC_2 giebt 40,625 Gewichtsprocent Acetylen ab. Das Eintropfen der im Tropftrichter enthaltenen (15—20 %) Chlornatriumlösung sollte sehr langsam, etwa in 3—4 Stunden geschehen. In beiden Fällen muss eine Salzlösung angewendet werden, weil dieser einerseits nur wenig Acetylen auflöst und andererseits dabei keine so starke Erwärmung wie mit reinem Wasser auftritt.

Fig. 133.



Man kann den gefundenen Gewichtsverlust entweder auf Procente an CaC_2 umrechnen (wobei 0,4062 g Gewichtsverlust immer = 1 g CaC_2), oder auf Liter Acetylen (wobei jedes Proc. CaC_2 immer 34,89 l C_2H_2 bei 0° und 760 mm Barometerstand entspricht). Bamberger giebt a. a. O. eine Tabelle zur Erleichterung der Umrechnung.

Fig. 134.



Für genauere Bestimmungen ist die Gewichtsverlustmethode nicht zu empfehlen, da ein vollständiges Trocknen des entweichenden Gases in einfachen Apparaten, wie man sie behufs des Abwägens anwenden muss, nicht immer sicher zu erreichen ist, was ja auch von der analogen Kohlensäurebestimmung gilt, hier aber noch leichter eintritt, weil bei dem unvermeidlichen öfteren Umschütteln zuweilen grössere Mengen Gas auf einmal entweichen.

Die Umrechnung der direkt gefundenen Volume Acetylen auf 0° und 760 mm Druck kann man sich durch die dem Bd. I d. W. beigegebenen Tabellen VI und VII sehr erleichtern. Man kann die für die Temperaturreduktion be-

[1]) Ztsch. f. angew. Chem. 1898, 196.

stimmte Tabelle VI selbst dann noch benutzen, wenn man nach dem Vorschlage von P. Wolff (a. a. O., S. 243) die Gasausbeute nicht auf 0°, sondern auf 15° umrechnen will[1]).

In diesem Fall sucht man das direkt bei t° gefundene Volumen in der Spalte für 15° auf und findet dann das auf 15° reducirte Volumen in derselben Horizontallinie unter Spalte t. Man habe z. B. aus 50 g Calciumkarbid 16,5 l Gas von 20° entwickelt. In der Tabelle finden wir:

15°	20°
16,12	15,84
17,06	16,76

Eine leichte Kopfrechnung zeigt uns, dass 16,5 nahe genug 16,2 in der Tabelle entspricht, dass also 16,5 l von 20° bei 15° ein Volumen von 16,2 l einnehmen werden. Natürlich kann man auch die Reduktion nach der Formel $\frac{273 + 15}{273 + t}$ vornehmen.

Bei der Reduktion des Barometerstandes wird man, falls zur Absperrung des Gases koncentrirte Kochsalzlösung genommen wird, die Korrektion für Wasserdampfspannung vernachlässigen können.

P. Wolff (a. a. O. S. 246) schlägt vor, dass als Handelskarbid eine Waare gelten solle, welche im Durchschnitt 280—300 l Gas bei 15° und 760 mm Druck ergiebt. Für Karbid, das zwischen 280 und 250 l ergiebt, soll eine procentuelle Reduktion eintreten. Karbid, das unter 250 l ergiebt, braucht nicht abgenommen zu werden. Das Karbid ist in Stücken von Faustgrösse bis Haselnussgrösse zu liefern, und darf in jeder Trommel nicht über 15% Staub enthalten sein. Seine Vorschläge wurden, nach dem Bericht in der Zeitschr. f. Calciumkarbidfabrikation etc. 1899, S. 260) bei der Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins am 6. und 7. Oktober 1899 zum Theil sympathisch aufgenommen. Allgemeinem Widerspruche begegnet jedoch namentlich die Bedingung, dass bis zu 15% Staub vorhanden sein dürfe, was viel zu hoch erscheint (das. S. 274 u. 293).

Die ***schädlichen Verunreinigungen des Karbids*** (Schwefel, Phosphor etc.) werden selten durch direkte Analyse desselben bestimmt, was bei ihrem kleinen Betrage auch sehr schwierig und unsicher wäre. Es ist völlig ausreichend, die in dem entwickelten Gase vorhandenen Verunreinigungen in diesem selbst zu bestimmen, wie es sofort gezeigt werden wird.

[1]) Wolff empfiehlt dies, weil sonst die einmal eingeführte Garantie von 300 l Acetylen pro kg Caliumkarbid nicht leicht erreicht werden kann, und weil bei Messung des Verbrauches doch immer die Zimmertemperatur, also etwa 15°, zu Grunde gelegt wird. Sein Vorschlag ist allerdings bisher noch nicht als Regel im Handel angenommen werden.

Das Vorkommen von Ferrosilicium, Siliciumkarbid (Karborundum) u. s. w. im technischen Calciumkarbid ist zwar wissenschaftlich interessant, aber für die Verwendung zur Acetylenentwickelung unwesentlich. Hempel und Kahl[1]) fanden in amerikanischem Calciumkarbid 6—8 % Karborundum und Eisensilicid neben 0,2—0,24 % Kieselsäure.

Moissan[2]) zersetzt Calciumkarbid mit Zuckerlösung, so dass der Kalk in Lösung verbleibt; im Rückstande (3,2—5,3 %) konnten chemisch und mikroskopisch nachgewiesen werden: Siliciumkarbid, manchmal Calciumsilicium und krystallisirte Kieselsäure, Schwefelcalcium und Schwefelammonium, Eisensilicium und Eisenkohlenstoffsilicid, Phosphorcalcium und Graphit (niemals Diamant).

Acetylen.

Ueber die im technischen Acetylen vorhandenen Verunreinigungen ist schon S. 698 gesprochen worden. Wir haben hier nur Nachweisung und Bestimmung des Phosphorwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs zu besprechen.

Den qualitativen Nachweis dieser Körper kann man nach den bekannten Methoden der Gasanalyse führen, wird aber bei den sehr geringen Mengen derselben selten sichere Resultate erhalten, und besser gleich die quantitative Untersuchung vornehmen. Die von Eckelt[3]) vorgeschlagene Prüfung auf Phosphorwasserstoff (nach Wegnahme des H_2S) durch Schwärzung von Silbernitrat ist sehr trügerisch, da das Silber auch durch andere Körper reducirt werden kann.

Zur Bestimmung von H_2S und PH_3 soll man nicht das in einem Gasometer über Wasser oder Kochsalzlösung aufgefangene Gas verwenden, da die Sperrflüssigkeit immer etwas von jenen Verunreinigungen aufnehmen wird. Man muss vielmehr das Gas aus dem Entwicklungsapparat direkt durch die Absorptionsröhren für H_2S und PH_3 streichen lassen, wie es in Fig. 132 gezeigt ist. Bei Anwendung des Bambergerschen Apparates, Fig. 134, kann man dies mit der Bestimmung der Acetylenausbeute durch Gewichtsverlust verbinden.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs schlug Willgerodt[4]) eine Oxydation mit Bromwasser vor, was aber wegen der starken Wirkung des Broms auf das Acetylen selbst zu verwerfen

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 53.
[2]) Compt. rend. **127**, 457; Chem. Centralbl. 1898, **2**, 988.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 811.
[4]) Berl. Ber. 1895, 2107.

ist. Lunge und Cedercreutz (a. a. O.) haben gezeigt, dass eine Lösung von Chlorkalk oder von Natriumhypochlorit den Phosphorwasserstoff leicht und vollständig oxydiren, während die unterchlorigsauren Salze bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Acetylen sind. Für analytische Zwecke eignet sich der Chlorkalk selbst allerdings nicht, wohl aber sehr gut eine Lösung von Natriumhypochlorit, wie sie durch Behandlung von Chlorkalklösung mit Natriumkarbonat entsteht. Die filtrirte Lösung absorbirt den Phosphorwasserstoff mit aller Leichtigkeit, und man kann die entstandene Phosphorsäure dann ohne Weiteres durch Ausfällung mittels der gewöhnlichen Magnesiamischung bestimmen. Eine vorherige Zerstörung des nicht verbrauchten Hypochlorits ist nach ihren vergleichenden Versuchen vollkommen unnöthig.

Zur praktischen Ausführung der Analyse benutzt man den Apparat Fig. 132 (S. 702); *a* ist ein gut ausgetrockneter Halbliterkolben, in den man 50 bis 70 g in erbsengrosse Stücke zerkleinertes Calciumkarbid einträgt. Fein zertheiltes Karbid (Staub) dürfte man schon darum nicht anwenden, weil solches nicht ohne Gasverlust zu erhalten ist, ausserdem darum nicht, weil solches eine zu stürmische Gasentwickelung verursacht. Die Wägung kann in dem vorher tarirten Kolben direkt geschehen, falls man eine dazu passende Waage besitzt, welche einen Ausschlag mit 50 oder mindestens 100 mg geben sollte. Im Halse des Kolbens ist ein Tropftrichter *b* angebracht, dessen untere Mündung zu einer Spitze verengt ist. Der Kolben kommunicirt mit einem der bekannten Zehnkugelapparate *c*. Zur grösseren Sicherheit kann man diesen allenfalls noch mit einem zweiten Zehnkugelrohre verbinden, doch kann man dies bei Einhaltung obiger Vorschriften unterlassen. Der Apparat *c* wird mit 75 ccm einer 2—3 %-igen Hypochloritlösung beschickt, was für alle praktisch vorkommenden Fälle ausreicht. Der Tropftrichter wird vollständig mit Wasser gefüllt und der Ausfluss des letzteren so geregelt, dass pro Minute 6—7 Tropfen austreten. Man kann dann den Apparat sich selbst überlassen, indem man nur immer wieder Wasser in *b* nachfüllt und von Zeit zu Zeit den Kolben *a* gelinde umschüttelt. Nach 3 bis 4 Stunden ist die Gasentwickelung beendigt. Nun lässt man so viel Wasser in den Kolben laufen, dass er bis zum Halse damit gefüllt ist, saugt noch etwas Luft durch den Apparat, um das in der grossen Kugel von *c* stehende Gas durch die kleinen Kugeln hindurchzusaugen, entleert dann das Zehnkugelrohr *c* in ein Becherglas, spült nach und bestimmt die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur.

Statt der von Lunge hier wie schon früher sehr häufig angewendeten Zehnkugelröhren, die nach seinen Erfahrungen zu den wirksamsten Apparaten gehören und überall leicht zu beschaffen sind, kommt Hane-

kop[1]), der im Uebrigen genau wie oben verfährt, auf die bekannten Pettenkofer'schen Röhren zurück, die keineswegs so sicher und gut wie die Zehnkugelröhren funktioniren.

Bei ihren Analysen verschiedener Karbidsorten fanden Lunge und Cedercreutz zwischen 0,0380 und 0,0750 g Ca_3P_2 pro kg Karbid, entsprechend 93,1 bis 184 ccm H_3P, oder bei einer Annahme von 300 l Gas 0,031 bis 0,061 Volumproc. H_3P im Gase.

Nach Hempel und Kahl[2]) soll man in folgender Weise Phosphorwasserstoff im Acetylen leicht und schnell bestimmen können. Man misst das Gas in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette ab, treibt es in eine mit Quecksilber gefüllte Gaspipette welche 3 ccm einer sauren Kupfersulfatlösung enthält (bereitet aus 15,6 g krystallisirtem Kupfervitriol, 100 ccm Wasser und 5 ccm einer im Verhältniss 1 : 5 verdünnten Schwefelsäure, und vorher durch eine genügende Menge von Acetylen mit diesem Gase abgesättigt), schüttelt 3 Minuten und misst den verbleibenden Gasrest. Der vierte Theil des so gefundenen Volumens entspricht dem Acetylen. (Diese Methode, wie jede Restmethode hat Uebelstände; erstens dass durch Zersetzbarkeit des Phosphorwasserstoffs mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff Fehler entstehen können, die von dem Autoren selbst erwähnt werden; zweitens, und ganz entscheidend für die praktische Anwendung, dass die im Acetylen vorkommenden geringen Mengen von Phosphorwasserstoff bei Anwendung der doch nur 100 ccm enthaltenden Quecksilbergasbüretten gar nicht mit irgend welcher Sicherheit gemessen werden können, da sie nur wenige Hundertstel eines ccm ausmachen.)

Dass im technischen Acetylen der Schwefel nicht nur als Schwefelwasserstoff vorkommt (was auch durch die stark alkalische Reaktion des Rückstandes keineswegs ganz verhindert wird), sondern auch in anderen Formen, haben Lunge und Cedercreutz a. a. O. bewiesen; es wird übrigens u. A. auch von Moissan a. a. O. erwähnt.

Diese Schwefelverbindungen werden durch die Hypochloritlösung zu Schwefelsäure oxydirt und können, falls man eine von Sulfaten freie Hypochloritlösung und schwefelsäurefreie Magnesiamixtur angewendet hat, nach Ansäuern des Filtrates von der Phosphorbestimmung durch Chlorbaryum bestimmt werden, oder, was einfacher ist, man theilt die Hypochloritlösung in zwei Theile und benutzt den einen zur Bestimmung der Phosphorsäure, den anderen zur Bestimmung der Schwefelsäure.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 594.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 53.

Nach Moissan (a. a. O.) wird H_2S im Acetylen nicht vorgefunden, wenn das Calciumkarbid durch überschüssiges Wasser zersetzt wird (was bekanntlich nur bei einer Klasse von Entwicklungsapparaten geschieht).

Ammoniak wird kaum je in bestimmbarer Menge vorkommen und müsste dann durch Durchsaugen durch Säure und Wiederaustreiben oder durch „Nesslerisiren“ (Bd. I, S. 722), nicht etwa durch Veränderung des Titers der Säure bestimmt werden, was zu Irrthümern Veranlassung geben könnte, wo es sich um so winzige Mengen handelt.

Die Industrie des Steinkohlentheers.

Von

Dr. **H. Köhler,**

Technischem Chemiker, Worms.

Als Quellen für den Steinkohlentheer kommen nur die folgenden in Betracht:

1. die Leuchtgasindustrie; sie liefert noch heute als sogenannten „Gastheer" die grösste Menge des zur Verarbeitung gelangenden Steinkohlentheers;

2. die Koksindustrie, welche als sogenannten „Zechentheer" gleichfalls sehr bedeutende Mengen von Theer producirt, seit man, besonders in Deutschland, mehr und mehr zum Bau geschlossener Koksöfen übergegangen ist, und es steht zu erwarten, dass diese Industrie mit der Zeit in Bezug auf Theerproduktion die erstere überflügeln wird;

3. die Roheisenindustrie, welche neuerdings, namentlich in Schottland, die Gewinnung der flüchtigen Produkte beim Hohofenprocess erfolgreich durchgeführt hat und unter dem Namen „Hohofentheer" nicht unbedeutende Mengen eines eigenthümlichen Theeres auf den Markt wirft;

4. die Generatorgas- und Wassergasindustrie, besonders in England und Amerika ausgebildet, deren flüssiges Nebenprodukt unter der Bezeichnung „Generatortheer" zur Verwerthung gelangt.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer ist von dunkler, meist schwarzer Farbe, von ölartiger oder dickflüssiger bis zähflüssiger Beschaffenheit und einem charakteristischen, kreosotartigen Geruch, welcher, je nach der Provenienz desselben, verschieden ist. Seine physikalischen Eigenschaften und chemische Zusammensetzung sind wechselnd und hängen von der

Natur der verarbeiteten Steinkohle und mehr noch von der Art der Gewinnung ab. Die Konsistenz des Steinkohlentheers resultirt aus seinem Gehalte an festen Kohlenwasserstoffen (Naphtalin, Phenanthren etc.) und an sogenanntem „freiem Kohlenstoff“ (Russ); der letztere bedingt auch gleichzeitig dessen Farbe.

Das specifische Gewicht des Steinkohlentheers verschiedener Abstammung schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen:

Herkunft des Steinkohlentheers	Specifisches Gewicht		
	von	bis	Mittel
Gastheer[1])	1·115	1·220	1·155
Koksofentheer			
a) aus Simon-Carvès-Oefen[2])	1·106	1·150	1·110
b) aus Carvès-Hüssener-Oefen[3])	1·139	—	—
c) aus Hoffmann-Otto-Oefen[4])	1·1198	—	—
d) aus Semet-Solvay-Oefen[5])	1·170	—	—
e) aus Jameson-Oefen[6])	0·960	0·994	0·977
Hohofentheer[7])	0·954	—	—
Generatortheer[8])	1·080	—	—
Wassergastheer[9])	1·100	—	—

Auch das specifische Gewicht des Steinkohlentheers hängt von der Natur seiner Bestandtheile ab; bei Gastheer ist der Gehalt an freiem Kohlenstoff[10]) dafür in erster Linie bestimmend.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass Steinkohlentheere mit einem specifischen Gewicht von weniger als 1,0000 in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, solche mit höherem specifischen Gewicht in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestehen. Diese Unterschiede sind eine Funktion der Temperatur, bei der die Vergasung der Kohle stattgefunden hat[11]). Die ersteren werden nur ausnahmsweise erhalten, z. B. aus den Jameson-Koksöfen und Hohofen-

[1]) H. Köhler, Dingl. Polyt. Journ. **270**, S. 233.
[2]) Watson Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 605.
[3]) A. Hüssener, Stahl und Eisen 1883, S. 397.
[4]) Lunge und Schmid, Chem. Ind. 1887, S. 337.
[5]) H. O. Hofmann, Eng. and Min. Journ. 1898, S. 428.
[6]) Watson Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 403.
[7]) ibid.
[8]) ibid.
[9]) Elliot, Am. Chem. Journ. 1884, S. 77.
[10]) Köhler, Dingl. Polyt. Journ. **270**, S. 233.
[11]) Vergl. hierüber Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlentheers, IV. Aufl., 1900, S. 30 u. f.

gasen und werden besonders verarbeitet; nur die letzteren bilden das Produkt, das wir unter der Bezeichnung „Steinkohlentheer" begreifen.

Folgende Analysen von E. Mills[1]) geben ein Bild der elementaren Zusammensetzung des Steinkohlentheers:

	Londoner Gastheer %	Theer aus schottischer Cannelkohle %
Kohlenstoff	77·53	85·33
Wasserstoff	6·33	7·33
Stickstoff	1·03	0·85
Schwefel	0·61	0·43
Sauerstoff	14·50	6·06
	100·00	100·00

Der Steinkohlentheer besteht zum Unterschied von Holztheer in der Hauptsache aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, letzterer aus Phenolen und Derivaten derselben, während der Theer aus Torf, Braunkohlen, bituminösen Schiefern hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der fetten Reihe enthält. Zahlreiche Körper sind im Steinkohlentheer gefunden worden und dennoch wissen wir über die nähere Zusammensetzung mancher seiner Hauptbestandtheile, z. B. des Pechs, des Kreosotöls, des Anthracenöles etc. noch äusserst wenig. Die letzten Jahre haben, namentlich durch die werthvollen Arbeiten von Kraemer und seinen Mitarbeitern und vieler anderer Chemiker, auch mehr Licht über dieses dunkle Gebiet verbreitet und damit der weiteren Erforschung des Steinkohlentheers neue Wege gebahnt. Dem Steinkohlentheer sind stets beträchtliche Mengen von Ammoniakwasser mechanisch beigemengt, er enthält mithin auch dessen Bestandtheile, sowie diejenigen des Leuchtgases in physikalischer Absorption.

Natürlich spielen die Bestandtheile dieser Edukte nur eine untergeordnete Rolle in der Gesammtzusammensetzung des Steinkohlentheers. Diese schätzt Kraemer[2]) für Theere deutscher Gasanstalten folgendermaassen:

Benzol und Homologe, $C_n H_{2n-6}$ . . . . . 2,50 %
Phenole und Homologe, $C_n H_{2n-7} OH$ . . . . . 2,00 -
Pyridin- und Chinolinbasen, $C_n H_{2n-7} N$ . . . . 0,25 -
Naphtalin (Acenaphten), $C_n H_{2n-12}$ . . . . . 6,00 -
Schwere Oele, $C_n H_n$ . . . . . 20,00 -

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 326.

[2]) Journ. f. Gasbel. 1891, S. 225; Wagner-Fischer's Jahresber. 1891, S. 47.

Anthracen, Phenanthren, $C_n H_{2n-8}$	2,00 %
Asphalt (lösliche Bestandtheile des Pechs), $C_{2n} H_n$.	38,00 -
Kohle (unlösliche Bestandtheile des Pechs), $C_{3n} H_n$.	24,00 -
Wasser	4,00 -
Gase (Verlust bei der Destillation)	1,25 -
	100,00

Guter Zechentheer (Koksofentheer) zeigt im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung. Eine detaillirte Aufstellung aller bis jetzt im Steinkohlentheer nachgewiesenen oder mit grösster Wahrscheinlichkeit darin vorkommenden Bestandtheile geben Lunge und Köhler[1]), auf die verwiesen werden muss.

A. Untersuchung des Steinkohlentheers.

Der Werth des Steinkohlentheers als Rohprodukt für die chemische Industrie richtet sich nach seinem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen, sowie der Abwesenheit von Gliedern der Fettreihe, Olefinen und Paraffinen. Die Untersuchung des Rohtheers erstreckt sich auf die Bestimmung des specifischen Gewichts, des „freien Kohlenstoffs" und die Destillationsprobe, welche zugleich den Gehalt an Ammoniakwasser (Gaswasser) ergiebt.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Steinkohlentheers ist eine vorgängige Entwässerung desselben erforderlich. Man führt diese aus, indem man in einem grossen, bedeckten Becherglas den Theer während 24 Stunden in heisses Wasser (nicht über 50° warm) stellt, wodurch das Wasser sich an der Oberfläche abscheidet und durch Abgiessen, sowie Betupfen mit Filtrirpapier entfernt werden kann. Ich bediene mich hierzu mit Vortheil einer hohen, möglichst dünnwandigen Flasche mit engem Hals, welcher einen doppeltdurchbohrten Korkstopfen trägt. Die eine Bohrung wird mit einem mit Glashahn versehenen Heber, die andere mit einem Luftrohr versehen, das durch ein aus einem Stückchen Kautschukschlauch hergestelltes Ventil geschlossen ist (siehe Fig. 135). Die Flasche wird häufig durch gelinden Schlag erschüttert, um das Aufsteigen des Wassers an die Oberfläche zu befördern. Sind die Wasserbläschen an der unteren Gefässwandung verschwunden, so kann man den dünnflüssigen Theer heraushebern, indem man die ersten Antheile, als noch wasserhaltig, verwirft. Den wasserfreien Theer lässt man auf 15° abkühlen.

[1]) l. c. S. 139 u. f.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichts des entwässerten Theers lässt sich wegen seiner Zähflüssigkeit bei 15° ein gewöhnliches Pyknometer nicht verwenden. Watson Smith[1]) wägt daher genau ein Liter ab, aber diese Bestimmung ist nur unter Benutzung einer sehr guten Wage genau. Ich benutze ein enghalsiges 100 ccm-Kölbchen, das ich aus einem Tropftrichter bis genau zur Marke fülle. Man kann in diesem Falle die Wägung mit grösster Genauigkeit noch auf der analytischen Wage vornehmen, doch ist das Füllen des Kölbchens auf die angegebene Weise zeitraubend und bei sehr dickflüssigen Theeren unter Umständen unmöglich.

Die Anwendung des Aräometers zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Steinkohlentheers giebt erfahrungsgemäss keine zuver-

Fig. 135.

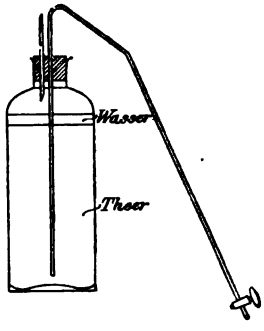
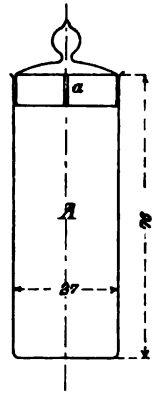


Fig. 136.



lässigen Resultate, wenigstens nicht bei einer Temperatur von 15°. G. Lunge[2]) hat ein kleines Instrument konstruirt, das absolut genaue Resultate giebt und sich leicht aus den im Handel erhältlichen Wägegläschen herstellen lässt, indem man in den Glasstopfen des Gläschens *A* (s. Fig. 136) einfach einen von oben nach unten durchgehenden Kerb *a* von etwa 2 mm Breite und Tiefe einfeilt. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts des Theers mit diesem Instrument verfährt man wie bei der Bestimmung des specifischen Gewichts fester Substanzen. Erst bestimmt man ein für allemal das Eigengewicht des Gläschens (a) und dessen Gewicht nach Füllung mit Wasser von 15° (b). Dann trocknet man es aus, giesst beliebig viel Theer hinein, etwa bis zu $^2/_3$ der Höhe und stellt das Glas mit abgenommenem Stopfen eine Stunde in heisses

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, S. 496.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1894, S. 449.

Wasser, bis alle Luftblasen aus dem dann ganz dünnen Theer entwichen sind. Nun lässt man erkalten und wägt das Glas + Theer (c). Hierauf füllt man mit Wasser auf, setzt den Stopfen auf, entfernt das aus dem Kerb des letzteren austretende Wasser, lässt in einem grösseren Wassergefäss stehen, dessen Temperatur man kennt, trocknet aussen ab und wägt wieder (d). Das gesuchte specifische Gewicht des Theers ist dann

$$\frac{c - a}{b + c - (a + d)}.$$

Bestimmung des freien Kohlenstoffs.

Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs im Theer erwärmt man nach Kraemer[1]) eine abgewogene Menge desselben mit der 40fachen Menge Xylol im Wasserbad, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, filtrirt auf ein gewogenes Filter und wäscht das braunschwarze Pulver mit Xylol bis zum farblosen Ablauf nach. Nach dem Trocknen erhält man durch Zurückwiegen des Filters das Gewicht des freien Kohlenstoffs. Nach meinen Erfahrungen filtrirt die so stark verdünnte Theerlösung schlecht und lässt anfänglich nicht unbeträchtliche Mengen des äusserst fein vertheilten Kohlenstoffs mit durchs Filter gehen; auch enthält das gewaschene Produkt leicht noch Spuren hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, welche bekanntlich sehr schwer löslich sind. Ich[2]) verfahre daher mit bestem Erfolg so, dass ich 10 g Steinkohlentheer mit einer Mischung aus je 25 g Eisessig und Toluol am Rückflusskühler im Erlenmeyer'schen Becher zum Sieden erhitze und die Flüssigkeit durch zwei in einander geschobene, gegen einander abtarirte Filter filtrire und mit heissem Toluol so lange nachwasche, bis dieses farblos abläuft. Man erhält auf diese Weise den Kohlenstoff vollkommen frei von theerigen Bestandtheilen und findet aus der Gewichtsdifferenz der beiden Filter nach dem Trocknen bei 120° bis zu konstantem Gewicht die Menge des freien Kohlenstoffs in der untersuchten Probe.

Aus der Kohlezahl des Theers ergeben sich wichtige Schlüsse für die Verarbeitung desselben. Zunächst kann man aus ihr das Pechrendement mit ziemlicher Sicherheit berechnen, vorausgesetzt, dass man den Gehalt des Pechs von gewünschtem Härtegrad an freiem Kohlenstoff kennt. Ist K der Gehalt des Pechs und k derjenige des betreffenden Steinkohlentheers an freiem Kohlenstoff, so hat man die Gleichung

$$K : 100 = k : x.$$

Gutes, mittelhartes Steinkohlentheerpech, wie es die meisten Theerdestillationen heute erzeugen, besitzt einen Durchschnittsgehalt von 28 %

[1]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 849.

[2]) Dingl. Polyt. Journ. **270**, S. 233.

an freiem Kohlenstoff; aus einem normalen Steinkohlentheer[1]) ergiebt sich daher die Pechausbeute x nach der Formel

$$x = \frac{100 \cdot 16}{28} = 57\,\%.$$

Ferner lässt sich aus der Kohlezahl auch auf das Verhalten des Theers bei der Destillation mit einiger Sicherheit schliessen.

Destillationsprobe.

Die Ausführung einer Probedestillation in der Glasretorte ist wegen der nicht genau wie im Grossen einzuhaltenden Versuchsbedingungen wenig zuverlässig. In der Technik begnügt man sich daher meist mit der Ermittelung des specifischen Gewichts und der Kohlezahl oder aber man führt eine Destillation des betreffenden Theers im Grossen aus und untersucht oder verarbeitet die Destillate für sich.

Für die Probedestillation in der Retorte haben G. Lunge und J. Schmid[2]) folgendes Verfahren angegeben: Man verwendet gläserne, tubulirte Retorten von etwa 5 Liter Fassungsraum, füllt dieselben bis etwa zur Hälfte mit dem möglichst vorher schon auf die oben angegebene Weise entwässerten Steinkohlentheer und erhitzt in einem Sand-Luftbad. Im Tubulus der Retorte befestigt man einen doppelt durchbohrten Korkpfropfen, dessen eine Oeffnung zur Aufnahme eines Thermometers bestimmt ist, während die andere dazu dient, ein zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr bis etwa in die halbe Höhe der Flüssigkeit einzuführen. Letztere dient dazu, um nach dem Vorgang von Anschütz[3]) durch Durchsaugen eines geringen Luftstroms das so störende Stossen der Flüssigkeit beim Sieden zu verhindern. Solange die überdestillirenden Oele vollkommen flüssig sind, wird der Hals der Retorte durch einen Vorstoss mit einem gewöhnlichen Liebig'schen Kühler verbunden. Wenn sich im Kühlrohre die ersten festen Ausscheidungen zeigen (bei etwa 170—180°), entfernt man den Kühler und destillirt direkt in die Vorlagen. Da bei dieser Temperatur auch in der Regel die letzten Spuren von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit entweichen, kann man auch das fernere Durchleiten von Luft einstellen.

Die Destillation von $2^1/_2$ bis 3 Liter Theer dauert etwa 8 Stunden und es ist durchaus anzurathen, dieselbe in einem Zuge bis zu Ende zu führen, nicht allein weil das Anheizen einer Retorte mit beim Erkalten bereits zähflüssig oder gar fest gewordenem Inhalt immer etwas sehr Bedenkliches hat, sondern auch, weil während des Abkühlens und An-

[1]) Gehalt desselben an freiem Kohlenstoff etwa 16%.
[2]) Chem. Ind. 1887, S. 337.
[3]) Destillation unter vermindertem Druck.

wärmens eine erhebliche Menge von Substanzen weit unter ihrem Siedepunkt übergehen.

Wenn der Theer nicht schon von vornherein von mechanisch beigemengtem Wasser befreit worden ist, so hat die Arbeit hiermit zu beginnen. Dies kann in der Retorte selbst geschehen, indem man deren Hals nach oben richtet und zur Kondensation des entweichenden Vorlaufs mit einem abwärts führenden Liebig'schen Kühler verbindet. Man erhitzt den Theer auf 60 bis 70° und zieht von Zeit zu Zeit das auf der Oberfläche angesammelte Wasser mit einer Pipette ab. Diese Arbeit muss bei manchen Theersorten manchmal tagelang fortgeführt werden, indem man des Morgens das während der Ruhe über Nacht ausgeschiedene Wasser abhebt, ehe man wieder vorsichtig weiter erhitzt. Es versteht sich von selbst, dass die ganze Arbeit in einem dazu passenden Raum, zum Mindesten aber über einem untergestellten flachen Blechgefäss zur Aufnahme des Theers bei etwaigem Platzen der Retorte ausgeführt werden muss. Auch ist stets eine genügende Menge trockenen Sandes zum Abdecken im Fall eines Brandes bereit zu halten.

Die einzelnen Fraktionen werden dabei wie folgt abgenommen:

1. Leichtöl bis 170°;
2. Mittelöl bis 230°;
3. Schweröl bis 270°;
4. Anthracenöl bis zum Schluss der Destillation, welche so lange fortgesetzt wird, als überhaupt noch etwas überzutreiben ist. (Hier wäre es zweckmässig, nur soweit zu gehen, bis die Farbe des Destillats wechselt und sich durch Auftreten reichlicher Mengen von Chrysen intensiv gelbroth zu färben beginnt, weil man andernfalls zu hartes Pech und zu unreines Anthracen erhält, was man in der Praxis durchaus vermeidet.)

Die weitere Behandlung des Leichtöls zur Beurtheilung seines Werthes werden wir in der Folge kennen lernen.

Das Mittelöl lässt man zur Abscheidung des Naphtalins mehrere Tage stehen und kühlt dasselbe eventuell noch künstlich ab. Vom ausgeschiedenen Naphtalin wird getrennt durch Filtriren und Pressen; das Filtrat wird, wie später beschrieben, behandelt.

Das Kreosotöl erfährt die gleiche Behandlung wie das Mittelöl; das aus diesen beiden Fraktionen gewonnene, abgepresste Naphtalin wird vereinigt und zusammen als „Rohnaphtalin“ in Rechnung gestellt.

Das Anthracenöl bleibt gleichfalls nach dem Erkalten längere Zeit (3 bis 4 Tage) stehen, da das Anthracen nur langsam auskrystallisirt; es wird dann durch Leinwand filtrirt, das Rohanthracen kalt gepresst, eventuell auf porösem Thonteller auf 30 bis 40° erwärmt, aber-

mals gepresst und gewogen. Die Ermittelung seines Gehaltes an Reinanthracen geschieht nach der später zu beschreibenden Methode.

Diese erste Destillation des Steinkohlentheers ergiebt daher folgende Daten zur Beurtheilung seines Werths:

1. Gehalt an Leichtöl;
2. - - Mittelöl;
3. - - Kreosotöl;
4. - - Rohnaphtalin;
5. - - Anthracenöl (Grünöl);
6. - - Rohanthracen;
7. Ausbeute an Pech.

Es soll indessen gleich hier bemerkt werden, dass die Mengen der gewonnenen beiden ersten Fraktionen zu gering sind, um eine eingehendere weitere Untersuchung zu ermöglichen. Man wird sich auf die Destillationsprobe sowie die Bestimmung ihres Gehalts an Phenolen und nicht nitrirbaren Kohlenwasserstoffen zur Beurtheilung ihres Verarbeitungswerths beschränken und dabei Vergleichsproben aus dem Grossbetrieb heranziehen müssen.

B. Betriebskontrole.

Die erste Destillation des Steinkohlentheers erfordert keinerlei chemische Arbeit für die Betriebskontrole, sondern diese erfolgt lediglich auf Grund physikalischer Merkmale oder, wo dies eingeführt ist, nach den Angaben des Thermometers. Man vergleiche hierüber Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlentheers etc., IV. Aufl., S. 337 u. f. Diese beginnt erst bei der

a) Chemischen Reinigung der Destillate,

welche in einer aufeinander folgenden Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge besteht.

Die Menge von Schwefelsäure richtet sich nach ihrer Grädigkeit, sowie der Natur des Destillats. Man wird im Allgemeinen 5 bis 10 % 66grädige Säure nehmen können und erfährt, ob man die genügende Menge verwendet hat, wenn man eine Probe des gesäuerten Rohdestillats mit Natronlauge wäscht und im Kolben destillirt. Das Destillat der ersten Antheile, wie es etwa 50%-igem Benzol entspricht, darf nach dem Trocknen mit dem gleichen Volumen 66° Schwefelsäure geschüttelt, diese kaum färben. J. K. Smith[1]) hat ein hierzu geeignetes

[1]) Chem. Ztg. 1899, S. 224.

kolorimetrisches Verfahren, bei welchem gefärbte, anorganische Lösungen das Vergleichsmaterial bilden, angegeben, auf das verwiesen werden muss.

Die Menge der erforderlichen Natronlauge ist abhängig von dem Gehalt des Oels an Phenolen. Da Phenolnatronlösung für sich im Stande ist, gewisse Mengen von Phenolen aufzulösen, so erfordert das Oel nicht die theoretische Menge an Lauge zur Extraktion des gesammten Phenols. Durch eine ganz rohe, maassanalytische Methode bestimmt man die Menge der Natronlauge wie folgt: In einen auf halbe Kubikcentimeter graduirten Cylinder von 200 ccm Inhalt giebt man 100 ccm Rohöl und eine zur Lösung der vorhandenen Phenole erfahrungsgemäss unzulängliche Menge der im Betrieb verwendeten Lauge, schüttelt gut durch und lässt absitzen. Man wiederholt dieses Verfahren, bis das auf der Lauge schwimmende Oel in zwei auf einander folgenden Operationen sein Volumen nicht mehr ändert und ist dann gewiss, bereits das vorletzte Mal die genügende Menge Lauge zugesetzt zu haben.

Die Reinigung des Rohnaphtalins erfolgt in geschmolzenem Zustand nach ähnlichen Principien.

Für die Untersuchung der Abfallschwefelsäure hat Heusler[1]) ein Verfahren angegeben, auf welches verwiesen werden soll.

b) Bestimmung der Endprodukte.

Die Untersuchung des Vorlaufs und Leichtöls auf ihr Ausbringen an werthvollen Bestandtheilen (Benzol, Toluol, Xylol, Solvent Naphta, Phenole) erfolgt in der Regel nach dem Verfahren von G. E. Davis[2]), das im Wesentlichen mit einem bereits viel früher von Lunge[3]) angegebenen Verfahren übereinstimmt. Danach werden 200 ccm des Oels (Rohnaphta) in einem birnförmigen Scheidetrichter von 300 ccm Inhalt mit 20 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. fünf Minuten lang tüchtig geschüttelt und absitzen lassen. Die theerartig gewordene Schwefelsäure wird sorgfältig von dem darüber stehenden, dunkel gefärbten Oel abgezogen und letzteres zweimal mit je 30 ccm Wasser im Scheidetrichter gewaschen und das Waschwasser jedesmal sorgfältig abgezogen. Man wiederholt die gleiche Operation noch ein drittes Mal, diesmal aber mit 30 ccm Natronlauge von 1,060 spec. Gewicht und zuletzt abermals mit 30 ccm Wasser. Das Volumen des übrig bleibenden Oels wird in einem graduirten Cylinder gemessen. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Volumen und dem nach der Reinigung verbleibenden giebt den Reinigungsverlust.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, S. 498.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 645.
[3]) Die Destillation des Steinkohlentheers, Braunschweig 1882, S. 234.

Nun folgt die Destillation im Rundkolben von 200 ccm Inhalt mit Le Bel-Henninger'schem[1]) oder Hempel'schem[2]) Aufsatz. Man füllt in den Kolben so viel Kubikcentimeter des gereinigten Oels, als man Procente bei der Reinigung erhalten hat, legt einen Liebig'schen Kühler an und erhitzt auf dem Sand- oder Luftbade so, dass alle 2 Sekunden ein Tropfen übergeht. Das Destillat fängt man in einem graduirten Cylinder bis 120° auf und wechselt alsdann die Vorlage, worauf man das bis 170° Uebergehende abnimmt. Vor jedem Wechsel der Vorlage entfernt man die Flamme und lässt den Kühler vollkommen abtropfen. Das Destillat bis 120° besteht wesentlich aus einem Gemisch von Benzol und Toluol, das von 120 bis 170° ist als Solvent Naphta anzusehen und giebt bei der fraktionirten Destillation 90 % zwischen 125 und 160°; der im Kolben verbleibende Rest, welcher beim Erkalten meistens erstarrt, ist als Kreosotöl zu bezeichnen.

Zur annähernden Beurtheilung des Ausbringens aus der Fraktion I hat Davis folgende Mischungstabellen aufgestellt.

A. Mischungen von 90%-igem und 50%-igem Benzol.

Benzol 90%-ig	Benzol 50%-ig	Erster Tropfen	Proc. Destillat bei 100°	Proc. Destillat bei 120°
0	100	92°	50	90
5	95	92	51	92
10	90	91	51,5	92
15	85	91	53	92
20	80	90	55	92
25	75	90	60	93
30	70	90	65	93
35	65	90	67	94
40	60	88	69	94
45	55	88	70	94
50	50	87	71	94
55	45	87	73	94
60	40	86	76	95
65	35	86	78	95
70	30	86	79	96
75	25	85	84	96
80	20	85	84	97
85	15	84	86	97
90	10	84	88	Trocken
95	5	84	89	-
100	0	84	90	-

[1]) Wurtz, Dict. de chim. Suppl. **5**, S. 664.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, Heft 4.

B. Mischungen von 50%-igem Benzol und käuflichem Toluol.

Mischung von 50% Benzol	Toluol	Erster Tropfen	bei 100°	bei 105°	bei 110°	bei 120°
100	0	92°	50	68	80	91
95	5	93	45	64	76	91
90	10	94	33	60	73	90
85	15	94	30	58	73	90
80	20	95	28	57	72	90
75	25	95	26	55	71	90
70	30	96	22	48	67	90
65	35	96	19	47	65	90
60	40	96	15	46	65	90
55	45	97	12	44	65	90
50	50	98	8	42	64	90
45	55	98	4	34	57	90
40	60	99	0	26	56	90
35	65	100	0	25	55	90
30	70	100	0	23	53	90
25	75	100	0	21	53	90
20	80	100	0	16	48	90
15	85	101	0	14	46	90
10	90	102	0	13	45	90
5	95	103	0	10	44	90
0	100	103	0	0	39	90

C. Mischungen von 90%-igem Benzol mit käuflichem Toluol.

Mischung von 90% Benzol	Toluol	Erster Tropfen	bei 100°	bei 105°	bei 110°	bei 120°
0	100	103°	0	7	50	94
5	95	102	0	21	59	94
10	90	101	0	30	66	94
15	85	100	0	38	68	95
20	80	97	9	43	73	95
25	75	95	16	53	76	95
30	70	95	23	59	78	96
35	65	94	33	60	80	96
40	60	93	43	66	82	96
45	55	92	46	71	85	97
50	50	91	52	72	86	97
55	45	91	58	76	86	97
60	40	91	60	78	88	97
65	35	90	65	81	89	97
70	30	89	71	83	91	97
75	25	88	75	85	91	98
80	20	87	77	87	92	98
85	15	86	83	89	93	98
90	10	85	85	91	94	Trocken
95	5	84	88	93	95	-
100	0	84	90	94	96	-

Beispiel: Ein Muster Rohnaphta ergab nach Davis' Methode:

Reinigungsverlust 18,5 %.

Destillat bis 120° (Benzole) 45%.

Rektifikation desselben $\frac{100^0}{71}$ $\frac{120^0}{94}$ (d. h. 50 % an 90 %-igem und 50 % an 50 %-igem Benzol laut Tabelle A).

Destillat bis 170° 10%.

Rektifikation desselben $\frac{126^0}{0}$ $\frac{160^0}{92}$.

Dagegen ergab die Verarbeitung im Betrieb:

90%-iges Benzol 23 % } 47%.
50 - - 24 - }

(d. i. je ca. 50%).

Solvent Naphta 10,4%.

Rektifikation derselben $\frac{130^0}{1}$ $\frac{160^0}{94}$.

Reinigungsverlust 20%.

Die Untersuchung des Mittelöls erstreckt sich auf die Bestimmung des Ausbringens an Solvent Naphta, roher Karbolsäure und Pyridinbasen. Man nimmt eine grössere Menge (etwa 500 bis 1000 ccm) zur Destillation und treibt, wie vorstehend beschrieben, ab bis 200°.

Was im Kolben verbleibt, ist Kreosotöl. Den Reinigungsverlust beim Säuern erfährt man wie oben. Das Destillat wird mit Natronlauge erschöpft; der Volumenverlust des Oeles (etwa 35—40 %) entspricht dem Gehalt an Rohphenol einschliesslich Hydratwasser. Das Oel wird zur Entfernung basischer Körper mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser gewaschen und wie oben bis zum Siedepunkt 170° destillirt; der Rückstand im Kolben ist Kreosotöl, das Destillat Solvent Naphta. In der Regel werden bei dieser Destillation auch noch geringe Mengen eines hauptsächlich Toluol enthaltenden Benzols gewonnen.

Die Bestimmung der Pyridinbasen wird selten ausgeführt. Will man deren Menge erfahren, so vereinigt man die koncentrirten und verdünnten Reinigungssäuren der vorigen Operationen, übersättigt dieselben mit Kalk und treibt die Basen mit Hülfe eines Dampfstroms in vorgelegte Schwefelsäure, die man nach Vertreibung der mit übergegangenen flüchtigen Körper nicht basischer Natur zurücktitrirt. K. E. Schulze[1]) empfiehlt zur titrimetrischen Bestimmung der Pyridinbasen Eisenchlorid als Indikator, da alle übrigen bekannten Indikatoren versagen. Er löst 5 ccm des Basengemisches in 100 ccm Wasser und versetzt die Lösung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1887, S. 3391.

mit 1 ccm einer 5 %-igen Eisenchloridlösung, wobei flockiges Eisenoxydhydrat ausfällt. Nun wird vorsichtig mit Normalschwefelsäure bis zum Verschwinden der Ausscheidung titrirt; die austitrirte Flüssigkeit ist wasserhell. Der Verbrauch an Normalschwefelsäure schwankt bei Handelspyridinen verschiedener Abkunft von etwa 12—13 ccm. Bei der Titration verfährt man so, dass man gegen das Ende die Säure nur tropfenweise zufliessen lässt und nach jedem Zusatz $^1/_2$—1 Minute wartet.

Für die Prüfung eines Rohphenols auf sein Ergebniss an krystallisirter Karbolsäure und Kresole benutzt man in der Technik vornehmlich zwei Methoden, deren Resultate indessen nur annähernde sind. Die erste stammt von Lowe[1]) und wird in deutschen Fabriken folgendermaassen ausgeführt:

In einen gewöhnlichen Fraktionirkolben von 150 ccm Fassungsraum, dessen Ablaufrohr durch ein Kühlrohr von 50 cm Länge und 10 mm lichter Weite mittels eines durchbohrten Korkstopfens verlängert ist, füllt man 100 ccm des Rohphenols, steckt ein Thermometer auf, das zwar nicht nothwendig ist, aber die Beaufsichtigung der Destillation erleichtert, und treibt durch Erhitzen zunächst das Wasser aus. Dies wird in einem, auf einzelne ccm graduirten Cylinderrohre von 25 ccm Inhalt aufgefangen, und man betrachtet das Wasser als ausgetrieben, wenn in diesem Cylinder unter dem Wasser 10 ccm Oel (Karbolsäure) stehen. Erfahrungsgemäss kann man dieses Oel als eine Mischung von Wasser und Karbolsäure mit einem Gehalt von 50 % an letzterer ansehen. Schwimmt das Oel dagegen auf dem Wasser, so ist es leichtes Theeröl und ein Beweis für die ungenügende Scheidung der Phenolnatronlauge bei der Reinigung des Vorlaufs- oder Leichtöls. Unter Vermeidung von Verlusten durch ungenügendes Abkühlen kann das Austreiben des Wassers ziemlich rasch geschehen, wenn man das wässerige Destillat anfänglich in einem Zweiliterkolben auffängt, in dessen Bauch das Kühlrohr hineinragt, bis die Temperatur von 100 auf 150° gestiegen ist. Da es für die Erzielung genauer Resultate wesentlich ist, dass das folgende Destillat absolut frei von Feuchtigkeit ist, welche den Erstarrungspunkt der Karbolsäure bedeutend herabdrückt, so muss man während der Destillation in den Kolben das Kühlrohr in seiner ganzen Länge, namentlich aber an seiner oberen Seite und an der Stelle, wo es vermittelst des Korkstopfens mit dem Auslaufrohr des Fraktionirkölbchens verbunden ist und wo sich gern Wassertröpfchen festsetzen, mit einer besonderen Flamme erwärmen, bis diese verschwunden sind. In gleicher Weise muss auch der Hals des Kölbchens zwischen Auslaufrohr und Kork des Thermometers zur Entfernung von angelagerten

[1]) Vergl. Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlentheers, IV. Aufl., S. 550 u. f.

Wassertropfen erwärmt werden. Man kann dies, ohne Verlust befürchten zu müssen, thun, da die grosse Oberfläche des vorgelegten Zweiliterkolbens das Wasser rasch und vollständig kondensirt.

Man unterbricht darauf die Destillation, giebt den Inhalt der Vorlage in den erwähnten Cylinder von 25 ccm Kapacität, in welchem der Stand des überdestillirten Oeles nunmehr 7—8 ccm betragen wird, und destillirt weiter, bis genau 10 ccm Oel übergegangen sind. Dann wechselt man die Vorlage und legt einen gleichfalls in ccm eingetheilten Cylinder von 100 ccm vor. Die Destillation muss jetzt so langsam geführt werden, dass das Destillat kalt in die Vorlage tropft, in welcher 62,5 ccm aufgefangen werden. Der im Kolben verbleibende Rückstand ist für die Fabrikation von Karbolsäure und Kresolen werthlos.

Die gewonnenen 62,5 ccm benutzt man zur Bestimmung des Erstarrungspunktes, die man wie folgt ausführt. Man setzt den Cylinder in ein Gefäss und kühlt ihn, am besten unter Zuhülfenahme von Eis, bis unter die muthmaassliche Erstarrungstemperatur ab. Dann führt man an einem in $^1/_{10}$ Grade eingetheilten korrigirten Thermometer (Skala von + 10 bis + 40° etwa 15 cm über dem Quecksilbergefäss beginnend) ein Kryställchen Phenol ein und rührt um, wobei die Krystallbildung nach kurzer Zeit eintritt. Während das Ganze erstarrt, steigt die Temperatur und man betrachtet den höchst erreichten Punkt als den Erstarrungspunkt, bei dem das Thermometer mindestens 1 Minute stehen bleibt. Bei gutem Rohphenol sollte dieser Punkt zwischen 15,5 und 24° liegen.

Zum Vergleich dienen Gemische von verschiedenem Gehalt an reiner, krystallisirter Karbolsäure und Kresol (am besten Theerkresol, das Gemisch der drei Isomeren), deren Erstarrungspunkt man vorher festgestellt hat. Gemische von Phenol mit reinen Kresolen (Ortho-, Para- oder Metakresol), wie Lunge und Zschocke[1]) solche auf ihren Schmelzpunkt untersucht haben, sind hier, wie auch ersterer[2]) hervorhebt, nicht maassgebend, da die Kresylsäure des Steinkohlentheers alle drei Isomeren enthält. Eine Schmelzpunktstabelle von allgemeiner Gültigkeit lässt sich nicht aufstellen, da die Mischungsverhältnisse der Kresole an verschiedenen Orten nicht die gleichen sind.

Ein anderes, in einer englischen Fabrik übliches Verfahren wird in der Chem. Ztg. 1884, S. 1338 beschrieben, scheint aber sonst nirgends geübt zu werden.

Bei der Untersuchung des Rohnaphtalins mit Rücksicht auf die zu erwartende Ausbeute an reinem Produkt handelt es sich um die

[1]) Chem. Ind. 1885, S. 6.

[2]) Ind. des Steinkohlentheers, III. Aufl., S. 340.

Bestimmung der flüssigen und höher molekularen festen Bestandtheile, welche sich namentlich in dem aus Schweröl stammenden vorfinden, während das aus leichten Oelen gewonnene Produkt davon fast völlig frei ist. Man zieht ein Durchschnittsmuster von mehreren Kilogrammen der zu verarbeitenden Waare, schmilzt dasselbe auf dem Wasserbade und mischt gut durch. Etwa 15—20 g der geschmolzenen Masse giesst man in eine Reibschale und pulverisirt nach dem Erkalten. Vom Pulver wägt man sich ungefähr 10 g auf Filtrirpapier, faltet sorgfältig zusammen und schlägt das Ganze noch in ein Stück Leinwand ein. Man presst den Einschlag langsam unter einer kleinen hydraulischen Presse auf einen Druck von 200 Atm., bis derselbe längere Zeit konstant bleibt, und wiederholt dies nach sorgfältigem Zerkleinern des Presskuchens und Einschlagen in neues Filtrirpapier noch ein zweites Mal. Den Gewichtsverlust erfährt man durch Wägen des quantitativ vom Filtrirpapier gelösten Kuchens. Ein gutes Rohnaphtalin sollte hierbei nicht über 10—12 % verlieren.

Den Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen erfährt man durch Destillation einer grösseren, vorher gepressten Probe (etwa 100—200 g) aus der Retorte ohne Kühler, wobei man, um Verstopfungen zu vermeiden, den Hals der Retorte warm halten muss. Was über 222°, höchstens 225° übergeht, ist zu verwerfen.

Bei der weiteren Verarbeitung des chemisch gereinigten Rohnaphtalins (durch Destillation oder Sublimation) hat die Betriebskontrole darüber zu befinden, in welchem Augenblick die Arbeit zu unterbrechen ist, d. h. wann ein nicht mehr einwandfreies Produkt übergeht. Eine zuverlässige und rasch auszuführende Probe besteht im Uebergiessen einer geringen Menge desselben mit koncentrirter, farbloser Schwefelsäure, wobei keine Gelbfärbung der Säure eintreten und sich dieselbe auch beim Erhitzen unter Lösung des Naphtalins höchstens schwach braungelb färben sollte.

Die für die Betriebskontrole der Anthracen- und Pyridinbasenfabrikation in Frage kommenden Methoden sind die gleichen, wie die der Handelsanalyse dieser Produkte und werden später beschrieben.

Das Steinkohlentheerpech kommt für die verschiedenen Zwecke in drei Sorten in den Handel, welche sich durch ihre verschiedenen Erweichungs- und Schmelzpunkte unterscheiden:

als Hartpech, welches bei etwa 100° erweicht und bei 150—200° schmilzt,

als mittelhartes Pech, welches bei 60° erweicht und bei 100° schmilzt, und

als Weichpech mit einem Erweichungspunkt von ungefähr 40° und einem Schmelzpunkt von 60°. In der Regel arbeitet man in den

Theerdestillerien auf Hartpech und erzeugt daraus noch in der Blase oder einer besonderen Vorlage durch Zusatz von Schweröl die beiden anderen Kategorien.

Die Betriebskontrole beschränkt sich auf die Ermittelung der genannten Erweichungs- bez. Schmelzpunktstemperaturen. Als Vorprüfung dient die sogenannte „Kauprobe", welche darin besteht, dass man ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Pechs zwischen die Zähne nimmt und, wenn es die Temperatur der Umgebung angenommen hat, zu kauen versucht. Weichpech lässt sich dabei mit Leichtigkeit breit drücken, mittelhartes Pech erhält zwar Eindrücke von den Zähnen, lässt sich aber nur schwer kneten, während Hartpech zwischen den Zähnen knirscht und zu Pulver zerfällt.

In den meisten Fällen dürfte diese Probe ausreichend sein und sie giebt bei einiger Uebung ziemlich zuverlässige Resultate. Zuverlässiger ist die Probe bei Anwendung des Thermometers, und sie wird in verschiedenen Fabriken auf verschiedene Weise ausgeführt. In deutschen und englischen Fabriken schlägt man sich plattenförmige Stückchen von 4—5 mm Dicke und beliebiger Breite aus der zu untersuchenden Probe, hängt dieselben an einem Draht oder Faden in ein Becherglas mit Wasser in gleicher Höhe mit dem Quecksilbergefäss des Thermometers und erhitzt vorsichtig mit kleiner Flamme, so dass die Temperatur des Wassers in einer Minute nur um wenige Grade (2—3°) steigt. Von Zeit zu Zeit zieht man die Probe heraus und prüft sie zwischen den Fingern, wobei man sich die Temperaturen für folgende Zustände bemerkt:

Erweichungspunkt, wenn sich das Pech, ohne zu brechen, um seine Achse drehen lässt;

Starke Erweichung, wenn es sich ohne merklichen Druck beliebig formen lässt;

Schmelzpunkt, wenn es vom Faden abtropft.

Ein Apparat, wie er in französischen Fabriken zur Ausführung dieser Bestimmungen in Anwendung ist, findet sich beschrieben in Lunge-Köhler's Industrie des Steinkohlentheers, 6. Kapitel S. 432. Weitere Verfahren geben F. Muck[1]) und E. Schenk zu Schweinsberg[2]).

Bei der Herstellung von präparirtem (wiederbelebtem) Theer, Dachlack, kommt nur die Prüfung auf Konsistenz als Betriebskontrole in Frage. Man bestimmt dieselbe meistens durch blossen Augenschein; genauer operirt man mit dem später zu beschreibenden Lunge'schen „Theerprüfer".

---

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1889, Bd. 37; Zeitschr. f. analyt. Chemie 1890, S. 103.

[2]) Zeitschr. f. ang. Chemie 1890, S. 704.

C. Endprodukte.

1. Benzole.

In der Regel werden in den Theerdestillerien nicht die reinen Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, Ortho-, Meta- und Para-Xylol etc. hergestellt, sondern man trennt diese Kohlenwasserstoffe durch eine mehr oder weniger weitgehende fraktionirte Destillation in Produkte von gewissen Siedegrenzen, welche ein Gemisch derselben bilden, das erst von der Theerfarbenindustrie in die reinen Kohlenwasserstoffe zerlegt wird. Folgendes sind Handelsprodukte mit ihren ungefähren Siedegrenzen.

Handelsbezeichnung	Ergiebt bei				Spec. Gew. bei 15°
	100° %	120° %	150° %	160° %	
90 %-iges Benzol	90	100	—	—	0·885
50 - -	50	90	—	—	0·880
30 - -	30	90	—	—	0·875
Schwerbenzol (Solvent Naphta) . . .	—	—	20	90	0·875

Einheitliche Methoden zur Bestimmung dieser Siedegrenzen existiren im Handel nicht, obgleich es bekannt und von Lunge[1]) eingehend demonstrirt worden ist, dass die Resultate der Destillation nach den verschiedenen Verfahren sehr variiren. Im deutschen Handel destillirt man 100 ccm Benzol im gewöhnlichen Fraktionirkölbchen mit seitlichem Ansatz so, dass alle Sekunden zwei Tropfen übergehen; man fängt das Destillat in einem graduirten Cylinder auf, an welchem man die Volumprocente abliest. Bei eben erreichter jeweiliger Siedegrenze entfernt man die Flamme unter dem Kölbchen und lässt das im Kühlrohr befindliche Destillat ablaufen, ehe man mit Erhitzen weiter fährt. Die Dimensionirung des hierzu dienenden Apparats ist nicht festgelegt und bleibt jeweiliger Vereinbarung vorbehalten.

Im Handel mit englischen Benzolen ist (auch in Deutschland) die englische[2]), übrigens irrationelle Destillationsmethode maassgebend. Hierzu verwendet man tubulirte Retorten von 200 ccm Inhalt, welche ohne Kork oder Kautschuk mit einem Liebig'schen Kühler verbunden sind, dessen Kühlrohr eine Länge von 60 cm und eine Weite von 22 mm besitzt. In der Tubulatur wird durch einen Kork ein in halbe oder

[1]) Chem. Ind. 1884, S. 150.

[2]) Allen, Commerc. org. analysis, 2. Aufl., II, S. 496.

fünftel Grade getheiltes Thermometer befestigt, welches eine Länge von 35 cm besitzt und dessen Theilung bei 70° beginnt und bis 130° reicht. Wenn das Quecksilbergefäss 20 mm vom Boden der Retorte entfernt ist, sollte der Theilstrich 70° gerade aus dem Kork hervorragen. Vor Ausführung der Destillation spült man Retorte und Kühlrohr mit ein wenig des zu untersuchenden Benzols aus und lässt gut abtropfen.

100 ccm der Probe werden nun in einem genau eingetheilten Cylinder abgemessen und in die Retorte eingegossen, während der gleiche Maasscylinder, ohne vorher ausgetrocknet zu werden, unter das Kühlrohr zu stehen kommt. Die Destillation wird mittels eines Bunsenbrenners von 3 cm Flammenlänge so geführt, dass das Destillat so rasch abläuft, dass man die einzelnen Tropfen noch verfolgen kann, oder in kontinuirlichem Strahle rinnt. In dem Augenblick, wo das Thermometer 85° zeigt, wird die Flamme entfernt; die Temperatur steigt dann noch um 0,5 bis 1°, welche Differenz man sich für den betreffenden Apparat ein für alle Mal bemerken muss, so dass man für die Folge die Flamme um den gefundenen Temperaturunterschied früher entfernt. Man lässt die Flüssigkeit aus dem Kühlrohr 5 Minuten abtropfen, ehe man mit weiterem Erhitzen wieder beginnt. In ähnlicher Weise verfährt man beim Siedepunkt 100°. Der Rückstand in der Retorte wird nach dem Erkalten sorgfältig gemessen, wobei stets eine kleine Differenz gegen das angewandte Volumen zu bemerken ist, die man als Korrektur den früheren Ablesungen zuaddirt. Diese für 90%-iges Benzol gültige Methode ist natürlich unter Zugrundelegung der vereinbarten Siedegrenzen auch für jedes andere Benzol zulässig. Zur Berücksichtigung des Barometerstands werden für je 25 mm unter oder über 760 mm am Thermometer 1° C. ab- oder zugezählt.

Da das Verfahren lediglich die Temperatur der siedenden Flüssigkeit berücksichtigt, widerspricht es wissenschaftlichen Principien und kann daher nur als Vergleichsprobe dienen.

Das Verhältniss, in welchem die einzelnen Kohlenwasserstoffe in den verschiedenen Handelsbenzolen vertreten sind, zeigt ungefähr die folgende Tabelle:

Handelsbezeichnung	Benzol %	Toluol %	Xylol %
90%-iges Benzol	75	24	1
50 - -	50	40	10
30 - -	10	60	30

Die Solvent Naphta besteht hauptsächlich aus Xylol und Trimethylbenzolen in wechselnden Verhältnissen und ist fast nirgends Gegenstand weiterer Verarbeitung. Es muss hervorgehoben werden, dass das speci-

fische Gewicht eines Benzols durchaus kein zuverlässiges Kriterion für dessen Natur ist, da es von den verschiedenen Verunreinigungen stark beeinflusst wird. Beim Vorherrschen des specifisch schwereren Schwefelkohlenstoffs unter den letzteren ist es höher, als wenn die leichten Grenzkohlenwasserstoffe die Mehrheit bilden, und es kann wieder annähernd normal werden, wenn die Verunreinigungen gegenseitig in solchen Mengen vertreten sind, dass diese Differenzen sich ausgleichen.

Die meist zufälligen, selten absichtlichen Verunreinigungen der Handelsbenzole sind Kohlenwasserstoffe der Reihen $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$ und $C_n H_{2n-4}$; ferner schwefelhaltige Körper wie Schwefelkohlenstoff, Thiophene, sauerstoffhaltige wie Kumaron, Aceton, Alkohol (?) etc. stickstoffhaltige wie Cyanüre und Isocyanüre und Basen der Pyridin- und Chinolinreihe. Ihre Gesammtmenge ergiebt sich bei der technischen Analyse der Handelsbenzole aus dem Reinigungsverlust und der Bestimmung der nicht nitrirbaren Bestandtheile derselben. Ausser den erwähnten Siedegrenzen werden im Handel folgende allgemeinen Erfordernisse an ein gut gereinigtes Benzol gestellt: Es darf mit dem gleichen Volumen 66° Schwefelsäure geschüttelt, diese kaum färben; 10 ccm Rohbenzol dürfen, tropfenweise mit Bromwasser versetzt, höchstens 0,5 ccm des letzteren bis zu einige Minuten bleibender Gelbfärbung beanspruchen. Bei reinen Benzolen verlangt man noch, dass sie innerhalb eines Grades überdestilliren. Zur Erleichterung der Beurtheilung des Grades der Reinigung beim Schütteln einer Probe mit Schwefelsäure hat J. Kent Smith[1]) eine kolorimetrische Methode vorgeschlagen, welche auf dem Vergleich der Intensität der Färbung mit gewissen braunen, anorganischen Lösungen verschiedener Stärke beruht. Einen Schluss auf die Menge der nicht nitrirbaren Substanz gestattet das Verfahren nicht.

Ueber die technische Untersuchung der Handelsbenzole existiren einheitliche Untersuchungsmethoden leider nicht, so wünschenswerth dies in jeder Beziehung auch wäre. Man passt dieselben daher am besten dem Verfahren der Verarbeitung im Grossen an und bestimmt demgemäss den Reinigungsverlust bei der Schwefelsäurewäsche, die Kohlenwasserstoffe, sowie die nicht nitrirbaren Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Reinigungsverlustes werden 1000 g des Benzols oder Toluols in einem geräumigen Scheidetrichter eine halbe Stunde lang mit 125 g Schwefelsäure von 66° Bé. tüchtig durchgeschüttelt und dann der Ruhe überlassen. Nach beendigter Trennung der beiden Schichten im Scheidetrichter zieht man die Reinigungssäure

[1]) Chem. Ztg. 1899, S. 224.

vorsichtig ab und wäscht das Benzol mehrmals mit je 200 ccm Wasser und zuletzt mit schwacher Natronlauge von höchstens 5 bis 10° Bé. nach. In der Regel genügt diese Reinigung und nur bei ganz schlechten Benzolen muss man sie noch ein zweites und selbst ein drittes Mal, diesmal aber nur mit je 50 g Schwefelsäure, wiederholen. Ob dies nothwendig ist, erfährt man durch die bereits erwähnte Reaktion mit Bromwasser, indem man das dazu benutzte Benzol stets wieder zur Hauptmenge zurückgiebt. Das gewaschene Benzol wird darauf mit einigen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen den angewandten 1000 g und der jetzt gewogenen Menge ist der Reinigungsverlust.

Die Menge der nicht nitrirbaren Stoffe (Fettkohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff) erfährt man, wenn man 100 g Benzol mit 250 g eines Gemisches aus gleichen Theilen 66° Schwefelsäure und 48° Salpetersäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur nitrirt. Man bringt das Benzol in einen Kolben von etwa ½ l Inhalt mit dreifach durchbohrtem Kork, dessen Bohrungen mit je einem Thermometer, Tropftrichter und einem Luftkühlrohr versehen sind, und lässt das vorher abgekühlte Säuregemisch langsam durch den Tropftrichter einfliessen. Steigt die Temperatur im Kolben über 30°, so setzt man denselben in kaltes Wasser. Nach beendigter Nitrirung wird der Inhalt des Kolbens mit Eiswasser genügend verdünnt und das rohe Nitrobenzol mit Hülfe des Scheidetrichters von der Abfallsäure getrennt. Man bringt es mit wenig verdünnter Natronlauge (zur Neutralisirung der Säure) in einen Kolben mit vorgelegtem Kühler und treibt die nicht nitrirten Substanzen durch Einleiten von Wasserdampf so lange ab, bis das ölige Destillat im Wasser untersinkt.

Da es nicht ausgeschlossen ist, dass das Destillat noch aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, welche der Nitrirung entgangen sind, so wird es, auch um das etwa mit übergegangene Nitroprodukt zu entfernen, vom mitübergegangenen Wasser sorgfältig abgehoben und in einem graduirten Cylinder mit Glasstöpsel von 50 ccm Inhalt so lange unter zeitweisem, vorsichtigem Umschütteln mit (etwa 15 bis 40 ccm) obigem Säuregemisch versetzt, als das Volumen des Oels noch abnimmt. Die auf diese Weise schliesslich allein übrig bleibenden nicht nitrirbaren Substanzen schwimmen auf der Oberfläche der Flüssigkeit und ihr Volumen kann nach Einstellung mit Wasser auf den Nullpunkt direkt in Procenten abgelesen werden. Es ist dabei indessen zu bemerken, dass nach den Erfahrungen der Praxis die gefundene Menge nur etwa 60 % der wirklich vorhandenen beträgt, worauf man bei der Berechnung Rücksicht zu nehmen hat.

Eine absichtliche Verunreinigung der Benzolkohlenwasserstoffe mit

Petroleumbenzin lässt sich nach Henriques[1]) quantitativ mit für die Technik hinreichender Genauigkeit bestimmen, wenn man das betreffende Benzol in einem kalibrirten Mischcylinder mit dem doppelten Volumen einer rauchenden Schwefelsäure mit 5 % Anhydridgehalt so lange schüttelt, bis keine Volumverminderung der zurückbleibenden fetten Kohlenwasserstoffe mehr eintritt.

Die meisten dieser Verunreinigungen, besonders fette Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, finden sich vermöge ihrer niedrigen Siedepunkte gerade im 90%-igen Benzol besonders angehäuft; andere z. B. Inden, Kumaron, Aethylbenzol etc. mehr in den höhern Fraktionen. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung dieser Verunreinigungen dienen vornehmlich die folgenden Methoden.

a) Für Schwefelkohlenstoff. Der Nachweis gelingt nach Liebermann und Seyewitz[2]) am besten mit Phenylhydrazin. 10 ccm des zu untersuchenden Benzols werden mit 4 bis 5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden stehen gelassen. Bei einem Gehalt von nur 0,2 Gewichtsprocenten an Schwefelkohlenstoff erscheint der entstehende Niederschlag von phenylsulfokarbazinsaurem Phenylhydrazin $CS\begin{matrix}S \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5 \\ S \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}$ noch ganz dick, die Flüssigkeit erfüllend, ist bei 0,03 % noch ganz deutlich und scheint bei 0,02 % an der Grenze der Reaktion angelangt zu sein. Zweckmässig regt man die Bildung des Niederschlags durch Hineinwerfen eines Kryställchens von Sulfokarbazid an. Empfindlicher wird die Reaktion noch, wenn man das betreffende Benzol vorher destillirt und den Vorlauf, in welchem sich der Schwefelkohlenstoff anhäuft, zur Untersuchung verwendet. Das Verfahren kann gleichzeitig zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs dienen.

Die älteren Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs beruhen auf der Bildung von xanthogensaurem Kali (A. W. Hofmann[3]), Nickels[4])) und von Rhodanammonium (Holland, Phillips[5])) und sind von Biehringer[6]) und Schmitz-Dumont[7]) auf ihre Genauigkeit geprüft und eingehend kritisirt worden. Eine durch Genauigkeit der Resultate und Einfachheit der Ausführung ausgezeich-

[1]) Chem. Ztg. 1895, S. 958; Ber. d. d. chem. Ges. Ref. 1895, S. 569.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, S. 788.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, S. 1732.
[4]) Chem. News 43, S. 148.
[5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 296.
[6]) Dingl. Polyt. Journ. **276**, S. 78; Journ. f. Gasbel, 1890, S. 341.
[7]) Chem. Ztg. 1897, S. 487 u. 510.

nete Methode ist erst in letzter Zeit von A. Goldberg[1]) gegeben worden und wird folgendermaassen ausgeführt:

In einen Langhalskolben (*A*), unten von Erlenmeyerform, bis zum Hals etwa 250 ccm fassend, mit durch Gummibändchen festhaltbarem Glasstopfen, am 25 bis 35 cm langen Halse auf eine Strecke von etwa 11 bis 12 ccm Inhalt eine Zehntel- oder Halbzehntelkubikcentimetereintheilung tragend (lichte Weite des Halses für erstere 12 bis 15, für letztere 10 bis 12 cm; geringere Weite als 10 cm ist wegen des dadurch erschwerten Aufsteigens der Benzine unzweckmässig), bringe man 10 ccm Benzolvorlauf mit 25 ccm wässerigem Ammoniak von 0,91 spec. Gewicht und 40 bis 50 ccm absolutem Alkohol und lasse 3 Stunden mit aufgesetztem, durch das Gummibändchen festgehaltenem Stopfen stehen. (Ohne Festhalten durch das in geeigneter Weise angebrachte Gummibändchen kann der Stopfen, da nach einiger Zeit eine merkbare Erwärmung eintritt, herausgetrieben werden; nach 2 Stunden ist die Bindung des Schwefelkohlenstoffs noch nicht immer beendigt.) Darauf hebe man die verbliebenen Kohlenwasserstoffe durch Zufügen einer geeigneten Kochsalzlösung in den Hals des Kolbens und lese die verbliebene Menge (a) derselben ab. Die Kochsalzlösung ist zweckmässig so herzustellen, dass man eine nahezu gesättigte Lösung von gewöhnlichem Kochsalz mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzt, nach eventueller Ausfällung und Absetzenlassen filtrirt und darauf entsprechend verdünnt. Besonders zweckmässig ist in den meisten Fällen ein spec. Gewicht der präparirten Kochsalzlösung von etwa 1,1; es lässt sich aber auch noch mit einer solchen von 1,2 spec. Gewicht arbeiten und bei sehr stark schwefelkohlenstoffhaltigem (50 % und mehr) Vorlauf ist diese Stärke der Kochsalzlösung unbedingt erforderlich.

In einen zweiten Langhalskolben (*B*) gebe man zu 10 ccm desselben Benzolvorlaufs nur 40 bis 50 ccm Alkohol — die gleiche Menge, wie in *A* und gar kein Ammoniak — hebe mit derselben Kochsalzlösung in den Hals und lese wiederum die verbliebene Anzahl ccm ab (b). (Die Differenz gegenüber der angewandten Menge bewegt sich nur in $^1/_{10}$ ccm.) Das wirkliche Volumen des zum Verschwinden gekommenen Schwefelkohlenstoffs ist dann gleich b—a. Aus diesem kann darauf unter Berücksichtigung des spec. Gewichts des Vorlaufs wie des Schwefelkohlenstoffs (bei der Versuchstemperatur) auf Gewichtsprocente umgerechnet werden.

b) Für Thiophene. Eine charakteristische Reaktion zum Nachweis der Thiophene in Benzolen ist die mit Isatin und Schwefelsäure

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 75.

hervorgebrachte, von Laubenheimer zuerst beobachtete Färbung. Dieselbe ist für Thiophen prachtvoll blau (Indophenin)

$$C_8 H_5 N . O_2 + C_4 H_4 S = C_{12} H_7 NO . S + H_2 O,$$

für Thiotolen blau mit röthlichem Stich, für Thioxen rothviolett. Als empfindliches Reagens auf Thiophen empfiehlt Liebermann[1]) Nitrososchwefelsäure oder Amylnitrit mit Schwefelsäure. Man stellt sich ein passendes Reagens her, wenn man reine englische Schwefelsäure unter Umrühren mit 8 % Natriumnitrit versetzt und so lange in offenem Gefässe stehen lässt, bis sie 6 bis 7 % Feuchtigkeit angezogen und sich ein grosser Theil des sauren Kaliumsulfats ausgeschieden hat.

Bei der Prüfung eines Benzols auf Thiophen giebt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in ein Probirgläschen, schichtet 1 ccm Benzol darüber und schüttelt. Die an der Wandung des Glases sich ausbreitende Säure färbt sich zunächst nur braun, dann aber bei Anwesenheit von Thiophen alsbald grün und schliesslich prachtvoll blau. Bei grösserem Thiophengehalt tritt die Reaktion momentan ein, bei 2 bis 3% in einigen Minuten und bei sehr geringen Mengen erst nach etwa einer Viertelstunde.

Zur quantitativen Bestimmung des Thiophens im Handelsbenzol empfiehlt Denigès[2]) eine viel freie Schwefelsäure enthaltende Lösung von Merkurisulfat, welche mit Thiophen einen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, namentlich auch Wasser, unlöslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $(Hg SO_4 . Hg O)_2 . C_4 H_4 S . + H_2 O$ giebt, aus welchem durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelwasserstoff das Thiophen in Freiheit gesetzt wird. Die Ausführung geschieht folgendermaassen: In einer 60 ccm fassenden Flasche vereinigt man 20 ccm der Quecksilberlösung (hergestellt aus 50 g HgO, 200 ccm koncentrirter Schwefelsäure und 1 l Wasser) mit 2 ccm Benzol, verschliesst die Flasche luftdicht und erwärmt sie eine Viertelstunde im kochenden Wasserbade unter zeitweiligem Schütteln. Nach dem Erkalten filtrirt man den ausgeschiedenen Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser und trocknet bei 110 bis 115°. Das Gewicht des Niederschlags mal 0,0758 ergiebt die Menge des Thiophens.

Man kann auch die Quecksilberlösung vor dem Zufügen des Benzols mit dem dreifachen Volumen acetonfreien Methylalkohols versetzen, wodurch vollständige Lösung des Benzols erfolgt und der Niederschlag ohne Erwärmen in kürzester Frist ausfällt; dabei ist aber zu beachten, dass in letzterem Falle das Quecksilbersalz gegenüber dem Thiophen in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1887, S. 3231.

[2]) Comp. rend. **120**, S. 628 u. 781; Ber. d. d. chem. Ges. 1895, Ref., S. 348.

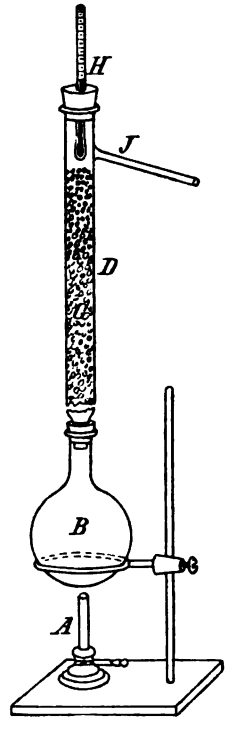
grossem Ueberschuss vorhanden sein muss, weil sonst ein Körper von der Zusammensetzung $SO_4\ (Hg\ O)_2 . Hg . C_4 H_4 S$ fällt, der sich unter geeigneten Bedingungen übrigens gleichfalls zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Thiophens verwenden lässt.

Die quantitative Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe selbst erfolgt auf dem Wege der fraktionirten Destillation, die sich in Folge des Auseinanderliegens der Siedepunkte

Benzol = 80,5° C.
Toluol = 111,0° C.
Xylole = 138—142 ° C.

leicht ausführen lässt. Man bedient sich hierzu eines Apparats, welcher den im Grossen verwendeten Kolonnenapparaten nachgebildet ist. H. Kreis[1]) hat eine Anzahl derartiger gläserner Kolonnenapparate auf ihren Wirkungswerth insbesondere bei Gemischen von Benzol und Toluol untersucht und kam zu dem Resultat, dass die einfache Hempel'sche Röhre die gleichen Dienste thut, wie der komplicirte Le Bel-Henninger'sche Apparat. Der nebenstehend (Fig. 137) abgebildete, von P. Monnet[2]) nach dem Vorbild der Hempel'schen Röhre konstruirte Apparat gestattet eine fast ebenso vollständige Trennung gemischter flüchtiger Flüssigkeiten, wie die grossen komplicirten Apparate der Technik. Die Glassäule *D* von 0,35—0,40 m Höhe und 28—35 mm innerem Durchmesser ist mit Metallgranalien oder für Säuren mit Stücken aus Glas oder Flint gefüllt. Unten verengt sich die Röhre auf 5 mm, so dass sie in dem Stopfen des Ballons *B* befestigt werden kann. Oberhalb des verengten Theils befindet sich ein Trichter mit wellenförmigem Rand, so dass die nicht kondensirte Flüssigkeit nach *B* zurückfliesst, während die Granalien in *D* zurückgehalten werden. Am zweckmässigsten verwendet man Bleischrot. Man füllt die Röhre bis zur halben Höhe mit Schrot No. 4, legt hierauf eine Scheibe Drahtnetz aus Kupfer und füllt den Rest der Röhre mit Bleischrot No. 6 bis zu etwa 25 mm unter der seitlichen Tubulatur an. Für sehr flüchtige Flüssigkeiten kann man die Höhe der Säule vergrössern und dieselbe mit Bleischrot No. 4, 6, 8 und

Fig. 137.



[1]) Ann. Chem. Pharm. **254**, S. 259.
[2]) Monit. scientif. 1887, S. 335; Chem. Ztg. 1887.

10 anfüllen, wobei man die einzelnen Nummern durch Drahtnetz getrennt hält. Die seitliche, zu einem Liebig'schen Kühler führende Tubulatur *I* befindet sich 5—6 cm unterhalb der oberen Oeffnung. Die Kugel des Thermometers reicht bis unmittelbar an die Metallgranalien, ohne sie indess zu berühren. Das Erhitzen mit dem Bunsenbrenner *A* ist bis zu dem Moment, wo die Destillation normalen Verlauf erreicht hat, sorgfältig zu überwachen. Für leicht kondensirbare Flüssigkeiten, wie die höher siedenden Kohlenwasserstoffe, Anilin, Toluidin etc., umgiebt man den Ballon *B* zweckmässig mit einem Drahtnetz und die Säule, behufs Verhinderung einer zu starken Wärmestrahlung, mit einem Mantel aus dickem Papier. Im Allgemeinen ist die fraktionirende Wirksamkeit des Apparates proportional der Gesammtoberfläche der Granalien und der Wärmeleitung der letzteren.

Vorzüglich geeignet zu diesem Zweck ist ein kleiner Kolonnenapparat für Laboratoriumszwecke, welcher, ganz den Apparaten der Technik nachgebildet, von E. Claudon und Ch. Morin[1]) konstruirt worden ist und sich in vielen Laboratorien der Theerprodukten- und Anilinfarbenindustrie eingebürgert hat. Der Apparat (Fig. 138) besteht aus dem Gasofen *A* mit 2 Heizringen, welche durch je eine besondere Gasleitung gespeist werden, der Blase *B*, deren Boden nach der Seite des Ablasshahns *M* etwas geneigt ist, der Kolonne *C*, dem Analysator *D* und dem Kondensator *E*. Die Blase *B* trägt noch den Flüssigkeitstandszeiger *L*, den Füllstutzen *N*, in welchen der Trichter *O* passt, sowie den elektrischen Druckanzeiger *K*, welcher bei vorhandenem Ueberdruck eine Alarmglocke in Bewegung setzt; der Kontakt wird durch Quecksilber, welches zugleich als Absperrflüssigkeit dient, hergestellt.

Die Kolonne *C* enthält 10 Platten *H*, welche ähnlich wie die bei den Spirituskolonnen üblichen konstruirt sind. Sie lassen sich leicht reinigen, wie auch die kupfernen Drahtnetze vorkommenden Falls leicht zu ersetzen sind: Das aus der Kolonne ragende, innere Kühlrohr *I* wird durch die Leitung *P* mit Kühlwasser gespeist, welches durch den Schlauch *Q* wieder abgeleitet wird.

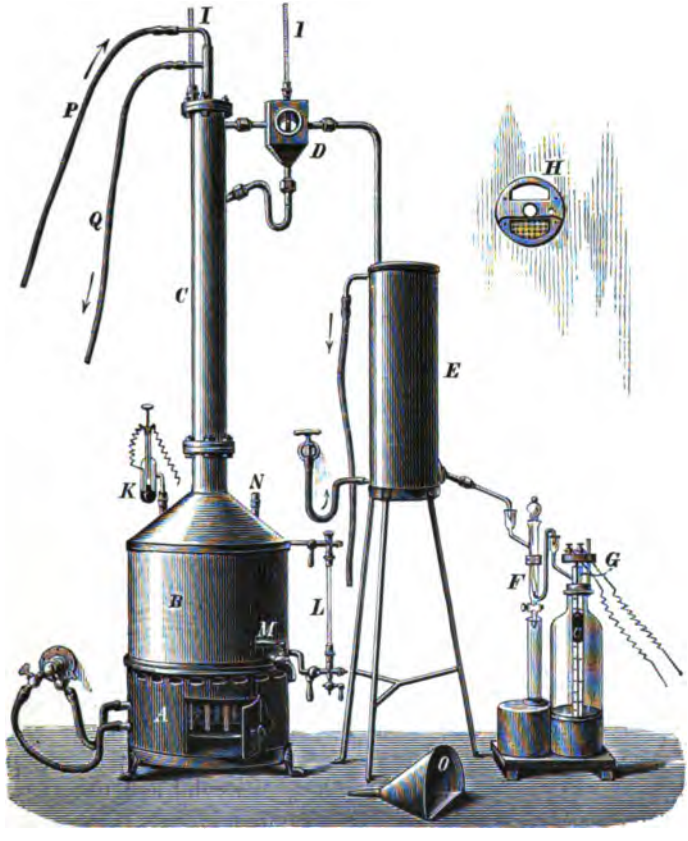
Der Analysator *D* ist mit Schaugläsern und einem Thermometer *l* versehen, um (bei gegohrenen Flüssigkeiten den auftretenden Schaum) bei der Destillation die aus der Kolonne etwa mit übergerissene Flüssigkeit wieder in diese zurückzuführen. Der Kondensator *E* ist in der üblichen Weise konstruirt. *F* ist eine Eprouvette mit Spindel zur fortwährenden Beobachtung des specifischen Gewichts des Destillats (welche bei der Untersuchung von Benzol überflüssig ist) sowie zur Probenahme durch den unteren Hahn, bevor es in die Sammelflasche *G* fliesst. In

[1]) Bull. soc. chim. 48, S. 804; Zeitschr. f. ang. Chemie 1888, S. 85.

dem Maasse als diese sich füllt, steigt ein darin angebrachter Schwimmer *c* und schliesst endlich den Kontakt eines elektrischen Läutewerks, worauf eine andere Flasche untergestellt wird u. s. w.

Zu Anfang der Destillation darf man natürlich nur langsam heizen, damit die Platten der Kolonnen sich füllen und das Kühlwasser geregelt werden kann. Nach und nach erhitzt man dann stärker, bis eine normale Destillation stattfindet.

Fig. 188.



Einerlei, welchen der beschriebenen Apparate man anwendet, fängt man die einzelnen Fraktionen wie folgt auf:

bei 90%-igem Benzol:

bis 79 ° = Benzolvorlauf,
79 - 85 ° = Benzol,
85 - 105 ° = Zwischenfraktion I,
105 - 113 ° = Toluol.

Bei 113° wird die Destillation unterbrochen und der im Kessel verbleibende, minimale Rest gewogen; er kann als Toluol in Rechnung gestellt werden.

Bei 50%-igem Benzol und 90%-igem Toluol:

bis 79° = Benzolvorlauf,
79 - 85° = Benzol,
85 - 105° = Zwischenfraktion I,
105 - 113° = Toluol,
113 - 133° = Zwischenfraktion II.

Die Destillation wird bei 133° unterbrochen und der Rückstand in der Blase für sich mit Wasserdampf übergetrieben. Das dabei erhaltene Destillat kann als Gemisch der drei isomeren Xylole betrachtet werden; was im Rückstand bleibt lässt sich nur als solcher bewerthen. Erfahrungsgemäss kann man die Zwischenfraktion I als aus 60% Benzol und 40% Toluol bestehend betrachten und kann von einer weiteren fraktionirten Destillation absehen. Der Vorlauf ist nochmals zu rektificiren, wobei er etwa 80 bis 85% Benzol liefert. In gleicher Weise ist mit der Zwischenfraktion II zu verfahren, deren Zusammensetzung bei den einzelnen Benzolen aber variabler ist.

Beiträge zur Analyse der Handelsbenzole haben ferner Lenders[1]) und S. Forel[2]) geliefert. Letzterer namentlich hat aus Benzolvorlauf und reinen Kohlenwasserstoffen Vergleichsgemische hergestellt, mittels deren Siedegrenzen, gleichen Barometerstand vorausgesetzt, Handelsbenzole auf ihre ungefähre Zusammensetzung geprüft werden können.

Die Trennung der drei isomeren Xylole:

Para-Xylol, Siedepunkt 137,5—138°
Meta-Xylol, - 139°
Ortho-Xylol, - 141—142°

gelingt natürlich nicht mehr auf dem Wege der fraktionirten Destillation. Sie ist aber zur Beurtheilung des Werthes des Xylolgemisches von Wichtigkeit, weil die drei Isomeren nicht gleichen technischen Werth besitzen. Nach O. Jacobsen[3]) besteht das technische Theerxylol aus 70—75% Metaxylol, 20—25% Paraxylol und 10—15% Orthoxylol; seine Zusammensetzung wird wohl mit der Natur des Theers, aus dem es stammt, wechseln. Es enthält ferner bis zu 10% Aethylbenzol[4]) und auch grössere Mengen flüssiger paraffinartiger Körper, welche selbst von rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen werden.

[1]) Chem. Ind. 1889, S. 169.
[2]) Chem. Ztg. 1897, S. 393.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, S. 1009; ibid. 1881, S. 2628.
[4]) Noelting u. Palmar, ibid. 1891, S. 1955.

Derselbe hat ein Trennungsverfahren angegeben, das auf dem Umstand beruht, dass Ortho- und Metaxylol schon von kalter koncentrirter Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt werden, deren Natronsalze sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen, dass dagegen Paraxylol selbst in der Wärme von koncentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen und erst von schwach rauchendem Vitriolöl unter Bildung einer Sulfosäure gelöst wird. Hierbei bleiben die paraffinartigen Bestandtheile zurück und können gewogen werden.

Levinstein[1]) hat ein ähnliches Verfahren ausgearbeitet, bei dem er gleichzeitig noch das verschiedene Verhalten der isomeren Xylole gegen verdünnte Salpetersäure berücksichtigt. Nach A. Reuter[2]) ist das Verfahren zu verwerfen, da es entgegen den Erfahrungen von Noelting, Witt und Forel[3]) einen viel zu niedrigen Gehalt an Paraxylol ergiebt. A. Reuter[4]) selbst hat dann eine Methode angegeben, welche auf der Thatsache basirt, dass eine Schwefelsäure von wenig mehr als 80 % Gehalt auf m-Xylol noch unter Bildung der Sulfosäure einwirkt, dagegen auf o- und p-Xylol nicht, und dass ferner beim Sulfuriren des rückständigen Gemisches von o- und p-Xylol mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure die Sulfosäure des p-Xylols aus der Reaktionsmasse auskrystallisirt, die des o-Xylols dagegen flüssig bleibt.

Ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung des Metaxylols im Handelsxylol hat Crafts[5]) angegeben. Börnstein und Kleemann[6]) trennen die isomeren Xylole durch die Xylidine, resp. das verschiedene Verhalten derselben gegen trockene schweflige Säure. Friedel und Crafts[8]) endlich haben eine Methode zur Trennung des Aethylbenzols vom Orthoxylol aufgefunden.

Für die analytisch wohl selten in Frage kommende Trennung der isomeren Trimethylbenzole verdanken wir O. Jacobsen[7]) ein auf das verschiedene Verhalten der Sulfamide derselben gegen Alkohol gegründetes Verfahren.

Häufig wird man in der Lage sein, die leichten Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers von denen des Petroleums, des Braunkohlen- und Schiefertheers etc. unterscheiden zu müssen. Dies gelingt natürlich sofort durch den Geruch, sicherer durch die Be-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 77.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1884, S. 2028.
[3]) ibid. 1885, S. 2068.
[4]) Chem.-Ztg. 1889, S. 830 u. 850.
[5]) Compt. rend. 1892, **114**, S. 1110; Chem.-Ztg. 1892, Rep. S. 195.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, Ref. S. 486.
[7]) Compt. rend. **101**, S. 1218.
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, S. 256.

stimmung des specifischen Gewichts, welches bei Steinkohlentheerbenzolen nicht unter 0,875, bei den andern Produkten dagegen selten über 0,700 beträgt. Charakteristisch ist auch das verschiedene Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure und rauchende Schwefelsäure, welches zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung einer etwaigen Verunreinigung des Theerbenzols mit Petroleumbenzin u. dergl. dienen kann. Auf eine vergleichende Charakteristik derselben von Allen[1]) sei aufmerksam gemacht.

Nach A. Lainer[2]) wird Benzol beim Schütteln mit Spuren von höchstens 95 % Alkohol kräftig getrübt, während Benzin klar bleibt.

Hierzu fügt noch Gawalowski[3]) als äusserst charakteristisch das Verhalten gegen Pikrinsäure, welche in Petrolbenzin beinahe unlöslich ist, sich in Benzol jedoch sehr leicht mit dunkelgelber Farbe löst. Concentrirte Lösungen von Pikrinsäure in Benzol geben beim Versetzen mit Petrolbenzin einen krystallinischen Niederschlag der Säure.

Das Verhalten der beiden Klassen von Kohlenwasserstoffen gegenüber Steinkohlentheerpech benutzt Holde[4]) zum Nachweis der Verfälschung des einen mit dem andern. Er erschöpft pulverisirtes Theerpech vollkommen mit hochsiedendem Petroleumdestillat, trocknet es und bewahrt es zum Versuch auf. Von diesem so präparirten Pech bringt er eine Messerspitze voll auf ein kleines Filter und übergiesst es mit 5 ccm des zu prüfenden Benzins. Die Gegenwart des Benzols in Petrolbenzin von 0,64 und 0,7 spec. Gew. kann man an der Gelbfärbung des Filtrats bis auf 5 — 10 % erkennen. In bis 35° siedendem Benzin erzeugte erst ein Zusatz von 10% Benzol deutliche Gelbfärbung mit präparirtem Pech. Durch Vergleichsproben kann man aus der Intensität der Färbung die annähernde Menge des zugesetzten Benzols erfahren. Umgekehrt kann man auch aus der Färbung eines Benzols durch Theerpech auf dessen Gehalt an Petroleumbenzin schliessen.

2. Naphtalin.

Die Anilinfarbentechnik verlangt ein chemisch reines Naphtalin, das ohne Rückstand sich verflüchtigt, genau bei 79° schmilzt und bei 217 — 218° siedet; es muss möglichst geruchlos sein und sich in Petroleumbenzin zu einer wasserhellen, nicht gefärbten Flüssigkeit lösen. Die daraus durch Sulfuriren gewonnene Monosulfosäure soll keinen grauen Stich zeigen und das Natronsalz derselben muss schneeweiss sein. Diesen Anforderungen entspricht das Naphtalin nur dann, wenn es sich beim

[1]) Chem. News **40**, S. 101.
[2]) Chem. Revue 1897, S. 55.
[3]) Chem. Centralbl. 1897, **1**, S. 1038.
[4]) Wagner-Fischer's Jahresber. 1895, S. 554.

Liegen an der Luft und dem Licht nicht gelb färbt und beim Auflösen in reinster, koncentrirter wasserheller Schwefelsäure dieser nur eine schwach rosarothe Farbe ertheilt.

Auf Licht- und Luftbeständigkeit der Farbe des Naphtalins prüft man, indem man Proben desselben auf Uhrgläsern über reine, koncentrirte, nichtrauchende Salpetersäure unter eine Glasglocke stellt. Es sollte dabei wenigstens 1—2 Stunden farblos bleiben; nach einigen Stunden färbt sich auch das reinste Naphtalin in Folge der Bildung von Nitroprodukten oberflächlich gelb.

Bei nicht genügender Reinigung enthält das Naphtalin leicht Spuren von Phenolen, welche sich durch Extrahiren mit Natronlauge, Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure und Versetzen der filtrirten sauren Flüssigkeit mit Bromwasser als Tribromphenol (s. bei der Untersuchung der Karbolsäure) nachweisen lassen. Basische Körper finden sich selten darin; sie können auf bekannte Weise durch Behandeln mit konc. Schwefelsäure, Uebersättigen des Filtrats mit Natronlauge und Abtreiben der Flüssigkeit mit Dampf an ihrem charakteristischen Geruch erkannt werden.

In Waarenproben wird sich das Naphtalin fast stets durch seine grosse Flüchtigkeit selbst bei niedrigen Temperaturen und seinen charakteristischen Geruch nachweisen lassen. Vohl[1]) hat ein Verfahren angegeben, das auf der rothen Farbenreaktion beruht, welche sein Nebenprodukt, mit rauchender Salpetersäure erhalten, mit Schwefelalkalien beim Kochen giebt, indessen wenig zuverlässig ist.

Nach Küster[2]) lässt sich das Naphtalin quantitativ in Form seiner Doppelverbindung mit Pikrinsäure [$C_{10}H_8 + C_6H_2 . (NO_2)_3 . OH$] bestimmen. Man kann titrimetrisch verfahren, wenn man einen Ueberschuss von wässeriger Pikrinsäure verwendet und diesen zurücktitrirt. Substanzen, welche gleichfalls Pikrate zu bilden im Stande sind (und dies thun bekanntlich eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe etc.) dürfen dabei nicht anwesend sein.

3. Anthracen.

Das Anthracen kommt niemals im Zustande der Reinheit, sondern nur als Rohprodukt mit wechselndem Gehalt an Anthracen im Handel vor. Man unterscheidet eine „A"- und eine „B"-Qualität. Erstere ist meistens höherprocentig (etwa 40—45% Reingehalt) und enthält weniger Paraffin und Methylanthracen als die B-Qualität, welche vornehmlich aus Theer stammt, bei dessen Entstehung Cannel- und andere, Produkte der Fettreihe gebende, Kohlen mitgewirkt haben.

[1]) Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlentheers, S. 173.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, S. 1101.

Zeidler[1]) und Andere haben das Rohanthracen des Handels einer eingehenden Untersuchung unterzogen und dabei folgende Körper isolirt: Acenaphten, Fluoren, Phenanthren, Karbazol, Anthracen, Akridin, Fluoranthen, Pseudophenanthren, Pyren, Methylanthracen, Chrysen, Parachrysen (Picen?), Phenylnaphtylkarbazol (Chrysogen?). Ferner finden sich darin noch Naphtalin und feste Paraffine.

Die chemisch-technische Untersuchung des Rohanthracens hat es nur mit der Bestimmung des Reingehaltes und der Prüfung auf schädliche Verunreinigungen, wie Methylanthracen, Paraffin etc. zu thun.

Probenahme.

Hierfür gilt im Allgemeinen das auf S. 8—17 im I. Band dieses Werkes Gesagte. Die das Anthracen enthaltenden Packfässer werden an jedem Boden, häufig auch noch an zwei Seiten des Bauches angebohrt und in jede Bohrung der Gawalowski'sche oder Angerstein'sche Probestecher eingetrieben. Die vereinigten Proben werden zunächst in einer grösseren Reibschale oder dergl. gut durcheinander gearbeitet und schliesslich durch ein feines Sieb geschlagen. Von dieser Mischung werden drei Muster gezogen und versiegelt: eines für den Käufer, eines für den Verkäufer und ein drittes für den zur Entscheidung etwaiger Differenzen gemeinschaftlich bestimmten Unparteiischen.

Analyse.

Die Bestimmung des Anthracens in der Handelswaare geschieht heute ausschliesslich in der Form von Anthrachinon nach der von E. Luck[2]) gegebenen, im Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst am Main ausgearbeiteten Methode. Frühere Bestimmungsmethoden[3]) sind die Alkoholanalyse, Perkin's Petroleum- und Schwefelkohlenstoffanalyse, Cohn's Schwefelkohlenstoffmethode nebst verschiedenen Modifikationen. Nach den entscheidenden Versuchen von F. H. Davis und Lucas sind diese sämmtlichen Methoden für die Zwecke der Handelsanalyse unbrauchbar und können daher hier nur erwähnt werden.

Das Luck'sche Verfahren, das häufig auch als „Höchster Anthracenprobe" bezeichnet wird, wird wie folgt ausgeführt: In einen Glaskolben von 500 ccm Inhalt wägt man 1,0 g des zu untersuchenden Rohanthracens ein und übergiesst dasselbe mit 45 ccm Eisessig. Auf den Hals des Kolbens setzt man mit Hülfe eines guten Korkstopfens ein Kühlrohr von etwa 75 cm Länge, an dessen oberem Ende man mit Hülfe zweier

[1]) Ann. der Chem. **191**, S. 285.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **16**, S. 81.
[3]) Vergl. Auerbach, Das Anthracen, S. 12 u. f.

Kautschukringe (von passendem Gummischlauch abgeschnitten) ein Reagirgläschen von etwa 50 ccm Inhalt befestigt. In dieses bringt man eine Lösung von 15 g krystallisirter Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser und erhitzt den Inhalt des Kolbens auf einem Sandbad zum gelinden Sieden. Mit Hülfe eines kleinen Kapillarhebers, dessen stündliche Leistungsfähigkeit für die Chromsäurelösung man vorher ausprobirt hat, lässt man diese nun so zu dem kochenden Inhalt des Kolbens fliessen, dass die Dauer des Zusatzes 2 Stunden beträgt. Statt des Kapillarhebers kann man sich auch eines kleinen Tropftrichters bedienen, doch ist die Wirkungsweise des Hebers sicherer und bedarf keiner Regulirung.

Nachdem alle Chromsäurelösung zugelaufen ist, lässt man den Inhalt des Kolbens noch weitere 2 Stunden kochen, natürlich unter der Vorsicht, dass aus dem Kühlrohr keine Dämpfe entweichen, sondern dass alles Destillat kondensirt wird und zurückfliesst, und lässt dann erkalten und 12 Stunden stehen. Man setzt darauf dem Inhalt des Kolbens 400 ccm Wasser zu, worauf das gebildete Anthrachinon sich noch vollständig abscheidet, und filtrirt. Den Filterinhalt wäscht man zunächst mit kaltem, destillirtem Wasser, dann mit kochendem schwach alkalischem Wasser, bis das Filtrat beim Ansäuern klar bleibt, und schliesslich mit kochendem, reinem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Filtrats.

Das Filter nimmt man vorsichtig vom Trichter ab, breitet es auf einer reinen Glasplatte sorgfältig aus und spült seinen Inhalt mit der Spritzflasche in eine kleine, flache Porzellanschale, dampft ein und trocknet bei 100° bis zu konstantem Gewicht. Hat man die Schale vorher gewogen, so ergiebt die Differenz der Wägung nach dem Trocknen das Gewicht des Rohanthrachinons. Dieses übergiesst man in dem Schälchen mit 10 g rauchender Schwefelsäure von 68° Bé. und erhitzt 10 Minuten auf kochendem Wasserbad oder besser im Luftbad auf 112°. Die Schaale lässt man darauf zur Wasseranziehung 12 Stunden an einem feuchten Ort stehen und spült dann deren Inhalt mit 200 ccm Wasser in eine Schale von etwa 3—400 ccm Inhalt, lässt erkalten, filtrirt und wäscht wie oben den Filterinhalt erst mit kaltem, reinem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem Wasser und zuletzt mit reinem, heissem Wasser.

Den Inhalt des Filters spült man in ein kleines Porzellanschälchen, dampft ein und trocknet bei 100° bis zu konstantem Gewicht. Hierauf erhitzt man das Schälchen auf dem Sandbad, bis alles Anthrachinon sich verflüchtigt hat, lässt im Exsikkator erkalten und wägt wieder. Die Differenz zwischen den beiden letzten Wägungen giebt das Gewicht an reinem Anthrachinon, welches sich aus der Relation 100 Chinon = 85,58 Anthracen leicht auf Anthracen umrechnen lässt. Eine Korrektur für das

nach dieser Methode in Eisessig gelöst bleibende Chinon[1]) ist nicht zulässig, da sich dieser Fehler ausgleicht mit andern, welche aus dem Gehalt des Rohanthracens an Methylanthracen und Paraffin und der daraus bedingten Anwesenheit von Anthracenkarbonsäure im Anthrachinon resultiren.

Zur Ersparung der Umrechnung des gefundenen Anthrachinons in Anthracen hat Lunge[2]) die nachstehende Tabelle aufgestellt:

Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen
1	0·86	35	29·95	68	58·21
2	1·71	36	30·81	69	59·06
3	2·56	37	31·66	70	59·91
4	3·42	38	32·53	71	60·77
5	4·28	39	33·38	72	61·62
6	5·14	40	34·23	73	62·47
7	5·99	41	35·09	74	63·33
8	6·86	42	35·94	75	64·19
9	7·71	43	36·79	76	65·05
10	8·56	44	37·65	77	65·90
11	9·42	45	38·51	78	66·77
12	10·27	46	39·37	79	67·62
13	11·16	47	40·22	80	68·46
14	11·98	48	41·09	81	69·32
15	12·84	49	41·94	82	70·17
16	13·70	50	42·79	83	71·02
17	14·55	51	43·65	84	71·88
18	15·42	52	44·50	85	72·74
19	16·27	53	45·35	86	73·60
20	17·12	54	46·21	87	74·45
21	17·98	55	47·07	88	75·32
22	18·83	56	47·93	89	76·17
23	19·68	57	48·78	90	77·02
24	20·54	58	49·65	91	77·88
25	21·40	59	50·50	92	78·73
26	22·26	60	51·35	93	79·58
27	23·11	61	52·21	94	80·44
28	23·98	62	53·06	95	81·30
29	24·83	63	53·91	96	82·16
30	25·67	64	54·77	97	83·01
31	26·53	65	55·63	98	83·87
32	27·38	66	56·49	99	84·73
33	28·23	67	57·34	100	85·58
34	29·09				

[1]) Vergl. Holland, Cirkular vom Februar 1879, Manchester.

[2]) Ind. des Steinkohlentheers, III. Aufl., S. 282; IV. Aufl. S. 467.

Nach Basset[1]) enthält dies so dargestellte Chinon noch gewisse Verunreinigungen, welche die Analysenresultate etwas zu hoch ausfallen lassen; er schlägt vor, das Chinon noch einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen, wobei es einen Verlust von 1—2% und mehr erleiden soll, während chemisch reines Chinon unverändert bleibt. Ferner hat er gefunden[2]), dass das Resultat der Analyse auch durch die Reinheit des verwendeten Eisessigs beeinflusst wird. So reducirte ein Eisessig vom Schmelzpunkt 16,7° für sich allein von 15 g Chromsäure in 24 Tagen 0,16 g, ein anderer, geringe Mengen von Aldehyd und Aceton enthaltender vom Schmelzpunkt 13,3° sogar 0,87 g. Nach vierstündigem Kochen unter Einhaltung der für die Chinonanalyse gültigen Bestimmungen hatte die reinere Qualität 4,44, die andere 6,45 g Chromsäure von 15 g reducirt. Für die Anthracenprüfung ergeben sich daraus folgende Fehlerquellen: Bei der Verwendung geringerer Essigsäure werden die Resultate zu hoch ausfallen; beim Aufbewahren der fertigen Chromsäurelösung wird ihre Stärke durch Reduktion abnehmen, was dieselbe Wirkung auf das Resultat ausübt.

Nach C. Nicol[3]) soll sich das Anthracen im Steinkohlentheer direkt auf folgende Weise bestimmen lassen. Man destillirt 20 g Theer in eine Retorte und fängt die Dämpfe in einem U-Rohr auf, das im Paraffinbad auf 200° erhitzt wird. Dabei verflüchtigen sich alle leichter siedenden Bestandtheile, während das Anthracen und seine Begleiter in der Vorlage zurückbleiben. Da im Hals der Retorte ein Theil des Anthracens haften bleibt, so schneidet man diesen ab, zertrümmert das Glas und giebt die Splitter zum Inhalt der Vorlage. Dieser wird darauf in Eisessig gelöst und die Bestimmung des Anthracens nach der Methode von Luck ausgeführt. Dies Verfahren kann indessen keineswegs zuverlässige Resultate ergeben, weil man es nicht in der Hand hat, die Destillation genau wie im Grossen abzubrechen und daher leicht eine weitgehendere Zersetzung des Pechs erfolgen kann.

Erkennung und Bestimmung schädlicher Verunreinigungen.

Wir haben erwähnt, dass das Methylanthracen ein gefürchteter Begleiter des Rohanthracens ist, weil es die Nuance des aus solchem Anthracen hergestellten Alizarins in unliebsamer Weise beeinflusst. Diesen Bestandtheil zeigen vornehmlich Anthracene, die aus Cannelkohlentheer oder aus Steinkohlentheerpech destillirt worden sind. Bei seiner Anwesenheit zeigt das bei der Analyse gewonnene Chinon nicht

[1]) Chem. News **78**, S. 178.
[2]) Ibid. **79**, S. 157.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1876, S. 318.

die charakteristischen reinen Nadeln, sondern es erscheint in mehr verfilzter Beschaffenheit. Ueber die Natur dieser verfilzten Masse ist bis jetzt nichts Näheres bekannt. Schultz und Japp[1]), welche das Methylanthracen im Rohanthracen zuerst aufgefunden haben, beschreiben eine Methode zu dessen Abscheidung, welche in der vorgängigen Oxydation des Anthracens durch Bichromat und Schwefelsäure mit darauf folgender Destillation des Rückstandes und Behandlung des Destillates mit Alkohol beruht; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt zunächst das Phenanthren, aus dessen Mutterlauge das Methylanthracen gewonnen werden kann. Nach A. G. Perkin[2]) ist die beste Werthbestimmung für ein methylhaltiges Anthracen in zweifelhaften Fällen stets die Verarbeitung auf Alizarin.

In ähnlicher Weise, wie das Methylanthracen wirkt auch ein Gehalt des Rohanthracens an Phenylnaphtylkarbazol ungünstig bei der Reinigung des Anthrachinons. Nach Nickels[3]) kann dasselbe spektroskopisch aus der benzolischen Lösung des Rohanthracens durch zwei schwarze, deutlich begrenzte Bänder zwischen den Linien F und G und ein drittes noch stärker als G brechbares erkannt werden.

Für die Bestimmung des Paraffins hat Allen[4]) folgendes Verfahren angegeben: 10 g Anthracen werden mit 200 g koncentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung auf dem Wasserbad erhitzt; dabei scheiden sich erheblichere Mengen von Paraffin schon in Tröpfchen auf der Oberfläche aus. Die Lösung wird in 500 ccm Wasser gegossen und erkalten lassen. Das Paraffin steigt an die Oberfläche und erstarrt nach dem Erkalten, so dass man es abnehmen, zwischen Fliesspapier trocknen und wiegen kann.

F. Heusler und E. Herde[5]) geben 2 g Rohanthracen in ein Kölbchen von 150 ccm Inhalt und übergiessen dasselbe anfangs tropfenweise unter Kühlung durch Eiswasser mit 25 ccm rauchender Salpetersäure. Nach dem Eintragen der rauchenden Salpetersäure wird noch bis zur vollendeten Lösung des Anthracens digerirt, dann zur Verflüssigung des Paraffins kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und nachdem sich letzteres in Tröpfchen vereinigt hat, nach dem Erkalten durch ein kleines Asbestfilter die saure Flüssigkeit abgesogen. Das zurückbleibende Paraffin wird so lange mit rauchender Salpetersäure ausgewaschen, bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser sich nicht mehr trübt. Nach

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, S. 1049.
[2]) Journ. Soc. Dyers and Col. 1897, April; Chem. Centralbl. 1897, S. 447.
[3]) Chem. News., 40, S. 270, 41, S. 52, 95 u. 117.
[4]) Commerc. Org. Anal. II, S. 529.
[5]) Zeitschr. f. ang. Chemie 1895, S. 253.

dem Auswaschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion spült man das Paraffin zunächst mit warmem Alkohol in eine kleine, gewogene Porzellanschale und wäscht das Filter mit Aether in einen Reagircylinder nach. Der Alkohol wird auf dem Wasserbad verdunstet, dann die ätherische Waschflüssigkeit hinzugefügt und der Aether freiwillig verdunsten lassen. Nach halbstündigem Trocknen des Paraffins bei 105—110° bestimmt man dessen Menge durch eine erneute Wägung der Schale.

4. Karbolsäure und Karbolsäurepräparate.

Der Begriff „Karbolsäure" ist in der chemischen Industrie keineswegs ein feststehender und nur für ein bestimmtes chemisches Individuum gebräuchlicher. Als Karbolsäure bezeichnet man nicht allein das Phenol, $C_6H_5.OH$, im Zustande höchster Reinheit, sondern auch die Kresole, oder Gemische derselben mit Phenol, ja selbst ganz rohe Theeröle, welche nur einen gewissen Procentsatz dieser Gemische in rohestem Zustand enthalten. Im Nachstehenden besprechen wir erst das Phenol, dann das Kresol und im Anschluss an dieselben die Karbolsäurepräparate, worunter wir nicht allein die rohen Theeröle, sondern auch sämmtliche phenol- und kresolhaltigen Produkte verstehen, welche der Gegenstand technischer Herstellung geworden sind. Die vorgeschlagenen analytischen Methoden sind sehr zahlreich; wir benutzen dieselben nur insoweit, als sie für die Technik von Werth sind und sich der Anwendung in der Technik zu erfreuen haben. Bezüglich der Litteratur verweisen wir auf die Werke von H. Köhler: „Karbolsäure und Karbolsäurepräparate" (Berlin 1891, Jul. Springer), sowie von G. Lunge und H. Köhler: „Die Industrie des Steinkohlentheers" (Braunschweig 1900, Friedrich Vieweg und Sohn).

a) Phenol. Qualitativer Nachweis. Die sicherste Reaktion auf Karbolsäure ist bekanntlich Landolt's[1]) Tribromphenolreaktion. Grenzen der Empfindlichkeit: 1 : 44 000 noch sofortige, sehr deutliche Trübung; 1 : 60 000 deutliche Trübung nach 24 Stunden. (Thymol giebt bei 1 : 60 000 mit Bromwasser noch eine sofortige Trübung, ist also noch empfindlicher gegen Brom als Karbolsäure.)

Anilin und ähnliche Körper geben gleichfalls eine Fällung mit Bromwasser. Man kann dieselben indessen leicht von Phenol unterscheiden, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag von Tribromphenol in einem Probirröhrchen mit Wasser übergiesst, etwas Natriumamalgam zufügt und schwach erwärmt. Giesst man dann die Flüssigkeit in ein Schälchen und säuert mit Schwefelsäure an, so tritt der charak-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., 4, S. 770.

teristische Geruch des Phenols hervor, und wenn seine Menge nicht zu klein ist, so scheidet es sich in kleinen Tröpfchen aus.

Zuverlässig ist auch die Liebermann'sche[1]) Reaktion. Durch eine Spur Wasser verflüssigtes Phenol, mit einer 6% Kaliumnitrit enthaltenden koncentrirten Schwefelsäure versetzt, färbt sich der Reihe nach braun, grün und königsblau. (Liebermann'sche Phenolfarbstoffe.)

Die schärfste Reaktion mit Karbolsäure (Empfindlichkeitsgrenze 1 : 200 000) giebt Millon's Reagens (salpetrigsäurehaltiges Quecksilberoxydulnitrat), welches zu diesem Zwecke zuerst von Plugge[2]) empfohlen wurde. Almén[3]) versetzt 20 ccm der zu prüfenden Lösung mit 5—10 Tropfen Millon's Reagens, kocht und beseitigt die gewöhnlich entstehende gelbrothe Trübung von basischem Salz vorsichtig mit Salpetersäure. Die eintretende prächtigrothe Färbung der Flüssigkeit wird nach kurzer Zeit noch intensiver. Leider giebt Salicylsäure dieselbe Reaktion. Um neben letzterer Karbolsäure nachzuweisen, fügt man zur Flüssigkeit etwas Ammoniak und Natriumhypochlorit. Es gelingt so, noch $^1/_{50000}$ Phenol durch eine (in diesem letzteren Falle erst nach 24 Stunden eintretende) Blaufärbung nachzuweisen.

Andere Reaktionen, wie z. B. Runge's Fichtenspahn- und Eisenchloridreaktion, Raupenstrauch's Chloroformreaktion etc. sind, als auch anderen Substanzen zukommend, als wenig zuverlässig erkannt worden.

Prüfung und Bestimmung. Die reine Karbolsäure kommt in krystallisirter und flüssiger Form in den Handel. Im reinsten Zustand darf sie nicht unter 42° C. schmelzen, muss in 15 Theilen Wasser vollkommen klar löslich und beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein. Technisch reine Waare zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt, 35—38°, und beansprucht zur Lösung meistens 20 Theile Wasser. Schon geringe Verunreinigungen mit Kresol drücken Schmelzpunkt und Löslichkeit bedeutend herab. Ebenso erniedrigt ein Wassergehalt den Schmelzpunkt. Als weitere Verunreinigung treten zuweilen geringere Mengen Naphtalin auf. Flüssige, chemisch reine Karbolsäure des Handels enthält etwa 10% Wasser, welches zur Verflüssigung der Krystalle erforderlich ist.

Zum Nachweis kleiner Mengen von o-Kresol (m- und p-Kresol kommen kaum darin vor) im Krystallphenol besitzen wir ein zuverlässiges Verfahren leider nicht. Einen etwaigen Wassergehalt kann man durch Destillation nachweisen, wobei das Wasser zuerst übergeht: seine Menge erfährt man aus der Differenz bei der Bestimmung der

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 7, S. 247.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1872, S. 173.

[3]) Pharm. Journ. Trans. 7, 812.

Karbolsäure. L. Storch[1]) hat zur gleichzeitigen Bestimmung eines Gehaltes an o-Kresol und Wasser im krystallisirten Phenol ein kryoskopisches Verfahren vorgeschlagen. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, welche o-Kresol in Phenol hervorbringt, ergab sich zu 62,7, diejenige des Wassers in Phenol beträgt 67. Bestimmt man nun zuerst den Erstarrungspunkt des Phenols, entwässert durch Destillation und bestimmt abermals den Gefrierpunkt, so sind die Anhaltspunkte zur Berechnung der Menge der beiden Verunreinigungen gegeben.

Die annähernde Bestimmung des Wassergehalts der verflüssigten Karbolsäure gestattet mit ziemlicher Genauigkeit ein Verfahren von Vulpius[2]). Dasselbe beruht darauf, dass wasserfreies Phenol sich mit Schwefelkohlenstoff zu einer klaren Flüssigkeit mischt, während wasserhaltiges darin eine Trübung hervorruft, zu deren völliger Klärung man desto mehr Säure gebraucht, je wasserhaltiger dieselbe ist. Vulpius fügt zu 10 ccm in einem verschliessbaren Mischcylinder befindlichen Schwefelkohlenstoffs so lange bei genau 20° verflüssigte Karbolsäure, bis beim Umschütteln die Trübung sich völlig aufgehellt hat. Es bedürfen hierbei 10 ccm Schwefelkohlenstoff von einer Karbolsäure aus

Th. Phenol	Th. Wasser	ccm bei 20°
100	5	1·8
100	10	7·0
100	12	10·0
100	14	15·0
100	16	22·5
100	18	37·5
100	20	53·0
100	25	90·0

Will man sich darüber vergewissern, ob die Verflüssigung der Karbolsäure durch den Gehalt an Wasser oder an Homologen des Phenols verursacht ist, so ermittelt man den Wassergehalt durch Destillation. Th. Salzer[3]) hat zu diesem Zweck gleichfalls eine einfache Probe angegeben. 10 ccm der verflüssigten Karbolsäure dürfen von 2,3 ccm Wasser nicht bleibend getrübt werden; bei weiterem Zusatz weniger Tropfen Wassers soll eine trübe Mischung entstehen, welche dann mit nicht weniger als 135 ccm und mit nicht mehr als 140 ccm Wasser eine klare Lösung geben muss.

[1]) Ber. d. österr. Ges. z. Förd. der chem. Ind. nach Ber. d. d. chem. Ges. **27**, Ref. S. 90.

[2]) Pharm. Ztg. **29**, S. 727.

[3]) Wagner-Fischer's Jahresber. 1891, S. 593.

Ein etwaiger Gehalt der Karbolsäure an Naphtalin kann durch Extraktion mit verdünnter Natronlauge nachgewiesen werden; zur quantitativen Bestimmung nimmt man am besten die Naphtalinausscheidung mit Aether auf und bestimmt nach Verflüchtigung des letzteren das Naphtalin durch eine Wägung oder besser maassanalytisch mit Pikrinsäure, wie bereits angegeben.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols bedient man sich entweder der Methode von Koppeschaar[1]), welche auf Landolt's Tribromphenolreaktion beruht, oder des Verfahrens von Messinger und Vortmann[2]), welche beide gleich genaue Resultate liefern. Statt des Bromwassers bedient sich Koppeschaar einer Lösung von Bromnatrium und bromsaurem Natrium, welche bei Gegenwart von Salzsäure Brom abgiebt:

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,HCl = 6\,Br + 3\,H_2O + 6\,NaCl.$$

Zur Ausführung der Analyse hat man sich folgende Lösungen bereit zu halten:

a) Eine Lösung von Natriumthiosulfat, die in Volumstärke gleich ist einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung.

b) Eine Lösung von 125 g Jodkalium im Liter.

c) Eine Lösung von $5\,NaBr + NaBrO_3$ von solcher Stärke, dass 50 ccm, vermischt mit 10 ccm der eben erwähnten Jodkaliumlösung und zersetzt durch 5 ccm koncentrirte Salzsäure, nach Verdünnung mit ungefähr 100 ccm Wasser 86 bis 95 ccm von der Natriumthiosulfatlösung gebrauchen.

Das Gemenge von Bromid und Bromat wird durch Zersetzen einer ziemlich reinen Aetznatronlauge mit überschüssigem Brom, Abdampfen zur Trockene und Zerreiben des Rückstandes erhalten. Man löst hiervon etwa 9 g in 100 ccm Wasser und verdünnt in der Regel zu starke Lösungen nach vorgenommener Gehaltsermittelung auf die richtige Stärke.

d) Eine filtrirte Lösung von Stärkemehl.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man 4 g (bei sehr phenolarmen Proben ein Vielfaches hiervon unter Beobachtung der alsdann nöthigen Korrektur des Analysenresultates) ab und löst zu 1 l, wovon man 25 ccm klare Lösung [entsprechend 0,1 g ursprüngliche Substanz[3])] in eine etwa 250 ccm fassende Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen bringt, lässt 100 ccm der Lösung des Gemenges von Bromid und Bromat

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1876, S. 233.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1890, S. 2753.

[3]) Auch wenn man bei phenolarmen Proben ein Vielfaches von 4 Gramm abwägt, darf in 25 ccm schliesslich zum Filtriren verwendeter Flüssigkeit nicht mehr als 0,1 g reines Phenol vorhanden sein.

hinzufliessen, fügt endlich 5 ccm koncentrirte Salzsäure zu, verschliesst und schüttelt. Nach einer Viertelstunde öffnet man die Flasche, lässt schnell 10 ccm Jodkaliumlösung einfliessen, verschliesst und schüttelt wieder. Hierauf bestimmt man das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung gegen das Ende der Operation mit der Natriumthiosulfatlösung.

Hat man sich hinsichtlich der Titerstellungen und Ausführung der Titrationen genau an die angegebenen Maass- und Gewichtsverhältnisse gehalten, so findet man die Procente Phenol in der untersuchten Probe durch die Formel:

$$(2\,a—b)\,.\,0{,}61753,$$

worin a die Anzahl zur Bestimmung des Bromgehaltes der Lösung des Bromat- und Bromidgemisches verbrauchter Kubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung und b die Anzahl Kubikcentimeter, welche dem Ueberschusse an Brom bei der Probe entsprechen, bezeichnet.

Es sei hier auch die von Beckurts[1]) empfohlene Modifikation der eben besprochenen Koppeschaar'schen Methode unter Anwendung der von K. Seubert[2]) vorgeschlagenen Lösungen erwähnt. Letztere sind: eine $^1/_{10}$ Normalbromkaliumlösung (5,939 g Br K im Liter), $^1/_{500}$ Normalkaliumbromatlösung (1,6666 g im Liter), $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung und eine Jodkaliumlösung von 125 g im Liter.

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 25—30 ccm Phenollösung (1 : 1000), je 50 ccm der volumetrischen Bromid- und Bromatlösung, 5 ccm koncentrirte Schwefelsäure und schüttelt kräftig durch. Nach 10—15 Minuten fügt man 10 ccm Jodkaliumlösung hinzu und titrirt das Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung (1 ccm der letzteren = 0,008 g Brom, welche 0,00156 g Phenol in Tribromphenol überführen).

Die Methode von Messinger und Vortmann beruht auf der Einwirkung von Jod auf alkalische Phenollösungen, wobei auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Jod gebraucht werden. Man hat also einfach das überschüssig zugesetzte Jod nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückzutitriren, um die vorhandene Menge Phenol ermitteln zu können.

2—3 g des Phenols werden in nitritfreiem Natron gelöst, so dass auf 1 Molekül Phenol mindestens 3 Moleküle Natron kommen. Hierauf verdünnt man die Lösung auf 250 oder 500 ccm, erwärmt 5 oder 10 genau abgemessene ccm derselben in einem Kölbchen auf etwa 60°, lässt $^1/_{10}$ N.-Jodlösung bis zur starken Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzufliessen und schüttelt, worauf ein hochroth gefärbter Niederschlag ent-

[1]) Arch. Pharm. **24**, 561.
[2]) Arch. Pharm. **18**, 321.

steht. Die erkaltete Flüssigkeit verdünnt man nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf 250 oder 500 ccm und titrirt 100 ccm des Filtrates mit $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Da auf 1 Molekül Phenol 6 Atome Jod kommen, so hat man mit $\frac{93{,}78}{759{,}24}$ oder mit 0,123518 das verbrauchte Jod zu multipliciren, um die Menge reinen Phenols zu erfahren. Die Methode ist genau, aber ebenso wie diejenige von Koppeschaar nur für Lösungen von reinem Phenol, nicht für Gemenge desselben mit Homologen oder Oxysäuren anwendbar.

Eine hinreichend genaue, alkalimetrische Methode zur Bestimmung des Phenols hat R. Bader[1]) angegeben. Man stellt eine nicht zu verdünnte, farblose Lösung her, die, wenn möglich, nicht unter 20 g Phenol im Liter enthält, giebt davon 50 ccm in ein Becherglas und benutzt als Indikator 2 — 3 Tropfen einer Lösung des symmetrischen Trinitrobenzols. Die Flüssigkeit muss dabei vollkommen klar und farblos bleiben. Hierauf lässt man tropfenweise unter beständigem Umrühren aus einer Bürette Normalnatronlauge zufliessen. Gegen das Ende der Reaktion bekommt die Flüssigkeit einen kaum merklichen Stich ins Gelbliche. Ist dieser Punkt erreicht, so titrirt man am besten in der Weise weiter, dass man allemal 2 — 3 Tropfen Normalnatron zugiebt, umschwenkt und dies so oft wiederholt, bis die durch Natron hervorgerufene röthlich-gelbe Färbung nicht mehr verschwindet. Die letzten 3 Tropfen sind von der Gesammtmenge in Abzug zu bringen.

b) Kresole. Das Theerkresol ist ein Gemisch der drei isomeren Kresole in wechselnden Verhältnissen, unter denen das Metakresol vorherrscht. In Folge der geringen Siedepunktsdifferenzen:

o-Kresol	185—186°
m- -	195—200°
p- -	198°

gelingt ihre Trennung nicht mehr auf dem Wege der fraktionirten Destillation, durch welche sich allenfalls noch das o-Kresol durch vielfache Destillationen in einigermaassen reinem Zustand erhalten lässt. Da aber sein Siedepunkt wieder mit dem des Phenols (182°) unmittelbar benachbart ist, so finden sich im Theerkresol („Trikresol") auch kleine Mengen von diesem.

Das Mischungsverhältniss der drei isomeren Kresole im Theerkresol ist nach Ihle[2]), Tiemann und Schotten[3]) und K. E. Schulze[4]) ein verschiedenes; letzterer fand darin

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1892, S. 58.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **14**, S. 451.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, S. 768.
[4]) Ibid. **20**, S. 410.

m-Kresol etwa 40%
o- - - 35 -
p- - - 25 -

Die Löslichkeit der verschiedenen Kresole im Wasser fand M. Gruber[1]) bei gewöhnlicher Temperatur

für reines o-Kresol zu 2,50 Vol.-%
- - m- - - 0,53 -
- - p- - - 1,80 -
für Kresolgemisch aus Toluidin 2,20 Vol.-%
- - - Theeröl 2,55 -

Andrerseits vermag das wasserfreie Trikresolgemisch des Steinkohlentheers 5% Wasser aufzunehmen[2]).

An Verunreinigungen können darin vorkommen: Phenol, Wasser und Kohlenwasserstoffe. Ersteres ist für die meisten Zwecke kaum als Verunreinigung anzusehen; wie seine Menge annähernd bestimmt werden kann, werden wir im Folgenden sehen. Einen Gehalt an Wasser findet man wie beim Phenol durch Destillation. J. Muter[3]) giebt zu seinem raschen Nachweis folgendes Verfahren: Man schüttelt im kalibrirten Rohr eine abgemessene Menge mit 3 Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung. Dabei nimmt das Volumen des wasserfreien Kresols um etwa 5% zu, das des mit Wasser bereits gesättigten bleibt unverändert. Kohlenwasserstoffe (Naphtalin) findet man durch Extraktion des Kresols mit verdünnter Natronlauge, wie bereits besprochen.

Soll eine Trennung der Kresole unter sich und vom Phenol, bezw. eine quantitative Bestimmung der einzelnen Phenole im Kresolgemisch ausgeführt werden, so können dazu die Verfahren von P. Riehm[4]) und L. Lederer[5]) mit Vortheil benutzt werden. Ersteres beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Baryumphenolate in Wasser, letzteres auf der der verschiedenen Phen- resp. Kresoxacetsäuren in Benzol oder deren Natronsalzen in heissem Wasser. Beide Verfahren sind für die fabrikmässige Ausführung bestimmt, sind aber sehr wohl auch für die analytische Praxis geeignet.

Charakteristische Reaktionen zur Unterscheidung der Kresole vom Phenol giebt es nicht; es sind vielmehr alle Reaktionen des Phenols auch für die Kresole gültig. Am besten lässt sich noch die

[1]) Arch. f. Hyg. 17, S. 618.
[2]) J. Muter, Chem. Centrbl. 1890a, S. 840.
[3]) l. cit.
[4]) D.-R.-P. 53 307.
[5]) D.-R.-P. 79 514; Zeitschr. f. ang. Chemie 1895, S. 114.

relativ schwere Löslichkeit der Kresole in Wasser in dieser Hinsicht verwerthen. Allen[1]) giebt eine tabellarische Uebersicht über das Verhalten des Kresols im Vergleich zu Phenol, auf die verwiesen werden muss.

c) Karbolsäurepräparate. Hiervon kommen in Betracht: rohe Karbolsäure verschiedener Grädigkeit, Lösungen von Karbolsäure, Kresol oder Theerölen in Seife (Kreolin, Lysol, Sapokarbol etc.) und Desinfektionspulver. Für jede dieser Klassen hat man bei der Untersuchung auf besondere Weise zu verfahren. Zahlreich wie die Karbolsäurepräparate selbst sind auch die analytischen Methoden, die zu ihrer Untersuchung in Vorschlag gebracht worden sind. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe der zuverlässigsten für obige drei Kategorien. In den meisten Fällen wird es lediglich auf die Bestimmung des Desinfektionswerthes derselben, d. h. des Gehalts an Phenolen ankommen, hinsichtlich dessen es feststeht, dass die Homologen des Phenols dieses sogar noch übertreffen. Eine Bestimmung des Gesammtgehaltes an Phenolen dürfte daher meistens genügen. Wo es darauf ankommt, die chemische Natur derselben zu ermitteln, wird man sich der beim Phenol und den Kresolen besprochenen Methoden zu bedienen haben, soweit die im Nachfolgenden zu gebenden Verfahren hierauf keine Rücksicht nehmen.

a) Rohe Karbolsäure. Handelswaare sind 15—20 %-ige, 25 bis 30 %-ige, 50—60 %-ige und 90—100 %-ige rohe Karbolsäure. Erstere ist ein karbolsäurehaltiges Destillat des Steinkohlentheers, letztere in der Regel ein Rückstand von der Destillation des Rohphenols, die Kresole und höhere Homologen enthaltend, die beiden dazwischen liegenden Sorten sind Mischungen der beiden genannten Produkte. Zuweilen ist die 90—100 %-ige Waare auch rohe Karbolsäure aus leichten Theerölen und enthält neben dem eigentlichen Phenol auch dessen Homologe; durch Siedepunkt und Wassergehalt giebt eine Destillationsprobe hierüber Aufschluss.

Die von der deutschen Pharmakopöe vorgeschriebene Methode der Gehaltsbestimmung ist auch die in den Fabriken und im Handel übliche. Darnach werden 10 Vol. der rohen Karbolsäure mit 90 Vol. einer Natronlauge von 1,079 specifischem Gewicht längere Zeit geschüttelt und nach vollendeter Scheidung und Klärung der Schichten die Menge des abgeschiedenen Oels als Nichtphenole in Rechnung gestellt. Die Phenolnatriumlösung wird darauf vom darüber stehenden Oel getrennt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; durch Zusatz von Kochsalz wird das noch in Lösung gebliebene Phenol ausgesalzen und das Volumen der abgeschiedenen, rohen, wasserhaltigen Karbolsäure abge-

[1]) Lunge-Köhler, Ind. d. Steinkohlentheers Bd. I, S. 299.

lesen. Zusammen mit dem bestimmten Volumen der Nichtphenole soll es annähernd das Volumen der angewandten rohen Karbolsäure ergeben.

Die Methode ist nicht einwandsfrei, da die Lösung der Natriumphenolate nicht unbeträchtliche Mengen von Theerölen und Theerbasen zu lösen vermag, von denen die ersteren als Phenole gefunden werden, letztere aber beim Ansäuern der Lösung verschwinden und am Volumen der Nichtphenole fehlen. Genauer würde das Resultat ausfallen, wenn man die vom Oel getrennte Phenolnatronlösung vor dem Ansäuern so lange mit Wasserdampf abtreiben würde, als mit dem Destillat noch ölige Bestandtheile übergehen, welche man sammeln und mit den Nichtphenolen vereinigen könnte. Die Menge des in der Salzlösung zurückbleibenden Phenols kompensirt sich ungefähr mit dem Wassergehalt des ausgeschiedenen Phenols. In ähnlicher Weise führt G. Schacherl[1]) die Bestimmung in der That auch aus.

Die Bromtitrationsmethode Koppeschaar's lässt sich natürlich auf die Kresole nicht anwenden, weil diese weniger Brom binden als das Phenol selbst. Gleichwohl hat Tóth[2]) eine Modifikation gegeben, die indessen von Thurnauer und Stockmeier[3]) verworfen und so umgearbeitet worden ist, dass eine Bestimmung des Phenols, Kresols etc. nach derselben mit Leichtigkeit in ca. $^1/_2$ Stunde ausführbar ist. Es werden bei sog. 60%-iger roher Karbolsäure 1,5—2 g, bei 100%-iger ca. 1 g in kleinen Kölbchen mit dem 3 fachen Volumen 30%-iger Kalilauge während 5—10 Minuten anhaltend geschüttelt. Hierauf wird auf 1 l verdünnt, wodurch sich die emulgirten Kohlenwasserstoffe sehr schön am Boden oder an der Oberfläche theils in fester, theils in flüssiger Form abscheiden. Von der wässerigen Flüssigkeit werden alsdann etwas über 100 ccm abfiltrirt. Je 50 ccm des so gewonnenen wasserklaren Filtrates werden im Stöpselglase mit 100 ccm Bromlösung (2,517 g Natriumbromat und 9—10 g Natriumbromid in 1 l) und 5 ccm rauchender Salzsäure nach 10 Minuten langem Stehen mit 15 ccm 12,5%-iger Jodkaliumlösung versetzt und mit einer Lösung von Natriumthiosulfat von bestimmtem Gehalte (12—13 g in 1 l) titrirt. Am Schlusse der Titration empfiehlt es sich, neben der Stärkelösung einige Tropfen reines Chloroform hinzuzufügen, weil andernfalls die zusammengeballten Tribromphenole etwas Jod einschliessen. Die nach der vorstehenden Modifikation gewonnenen Resultate stimmen befriedigend mit der nach der ursprünglichen Tóth'schen Methode erhaltenen überein.

---

[1]) Zeitschr. d. öst. Apoth.-Ver. 1892, **30**, S. 794; Chem.-Ztg. 1892 Rep. S. 365.

[2]) Ibid. 1884, **23**, S. 1.

[3]) Chem.-Ztg. 1893, S. 119 u. 131.

Es beanspruchen nun:

100 g Phenol = 510,63 g
100 - Kresol = 444,44 -
100 - Xylenol = 393,44 - Brom etc.

Je grösser also der Gehalt der betreffenden Rohkarbolsäure an Homologen des Phenols ist, desto ungünstiger wird das Resultat der Analyse ausfallen, was um so unrichtiger erscheint, da den Homologen des Phenols, besonders den Kresolen, mindestens die gleiche Desinfektionskraft zukommt, wie diesem selbst. Man kann diesen Fehler ausgleichen, wenn man den gefundenen Bromwerth mit dem Faktor $\frac{510,63}{x}$, worin x die durch Titration bestimmte Bromzahl bedeutet, multiplicirt.

Auch das Verhältniss, in welchem die einzelnen Bestandtheile der Rohkarbolsäure zu einander stehen, lässt sich nach dieser Methode bestimmen, wenn man die alkalische Phenollösung durch Ausäthern von Kohlenwasserstoffen befreit, bevor man dieselbe mit Säure zersetzt, die abgeschiedenen Phenole nach Siedepunkten fraktionirt und die Bromzahl der einzelnen Fraktionen bestimmt. Vgl. jedoch auch die Bemerkungen und Vorschläge von Vaubel[1]) und Ditz und Cedivoda[2]) betr. die analytische Trennung des Phenols und der Kresole. Nach C. E. Smith[3]) stellt man sich Vergleichsgemische aus Phenol mit Kresol und indifferenten Kohlenwasserstoffen her, um das relative Mischungsverhältniss in den zu prüfenden rohen Karbolsäuren annähernd bestimmen zu können. Das Tribromphenol scheidet sich als sehr voluminöser, flockiger Niederschlag aus, der die Flüssigkeit völlig klar lässt, während die Tribromkresole sich zum Theil suspendirt erhalten und dadurch der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen verleihen, zum Theil aber auch sich in kleinen bräunlichen Kügelchen ausscheiden, die nur wenig Raum einnehmen. Schon am Aussehen des Niederschlags lässt sich erkennen, ob die Probe vorwiegend Phenole oder Kresole enthält. Zur Prüfung selbst giebt man 1 g der Probe in eine nahezu mit Wasser gefüllte Flasche von 100 ccm Inhalt, schüttelt kräftig durch, füllt bis zur Marke auf und mischt. Zu 2 ccm der, wenn nöthig, filtrirten Lösung giebt man in einen 100 ccm-Cylinder 10 ccm Wasser, 12 ccm $^1/_{10}$ N.-Bromlösung und 2 ccm koncentrirter Salzsäure, schliesst sofort den Cylinder mittelst Glasstopfens und schüttelt gelegentlich während einer halben Stunde. Nun fügt man 2 ccm eingestellte Jodkaliumlösung hinzu, schliesst schnell wieder, schüttelt gut durch und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung auf farblos.

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 48, S. 74; Zeitschr. f. ang. Chem. 1899, S. 1031.
[2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1899, S. 873 u. 897.
[3]) Am. Journ. Pharm. 1898, S. 369; Chem.-Ztg. 1898, S. 230.

Bei reichlichem Kresolgehalt der Probe wird die Flüssigkeit nach kurzer Zeit wieder gelb. Man muss daher so lange Thiosulfat zusetzen, bis die Flüssigkeit nach dem letzten Zusatz und längerem Schütteln farblos bleibt. Die erforderliche Anzahl ccm giebt, von 12 subtrahirt, die Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Bromlösung, welche von 0,02 g der Probe verbraucht wird.

Zur Berechnung des Resultats dient die folgende kleine Tabelle, welche das Volumen der $^1/_{10}$ N.-Bromlösung angiebt, welche 0,02 g von Proben mit 85% Phenol und Kresolen in verschiedenen Verhältnissen und 15% Theeröle erfordern:

Hauptsächlich Phenol	11,00 ccm
75% Phenol, 25% Kresol	10,65 -
50 - - 50 - -	10,30 -
25 - - 75 - -	9,95 -
Hauptsächlich Kresol	9,60 -

Zeigt beispielsweise der Bromniederschlag an, dass Phenol und Kresol ungefähr in gleichem Verhältniss anwesend sind, und wurden 10,7 ccm Bromlösung verbraucht, so enthielt die Probe $\frac{10{,}7 \times 85}{10{,}3} = 88\,\%$ Phenol und Kresol.

β) Karbolsäure und Theerölseifenlösungen. Hierher gehören Sapokarbol, Lysol, Kreolin, Karbolseife und ähnliche Präparate. Ihre Untersuchung kann wegen Anwesenheit der Fettsäuren nicht nach einer der obigen Methoden erfolgen; man hat vielmehr im Princip eine Gruppentrennung von Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Fettsäuren durchzuführen.

Die von Allen[1]), Th. Weyl[2]), Bodländer[3]), Otto und Bekkurts[4]), Pfrenger[5]), Helbing und Passmore[6]), Engler und Dieckhoff[7]), W. Reuss[8]), H. Fresenius und Makin[9]) und Spalteholz[10]) angegebenen Methoden sollen hier nur erwähnt werden, da dieselben, wie Ditz und Clauser[11]) gezeigt haben, keine zuverlässigen Resultate ergeben. Die Fehler derselben liegen zum Theil in dem Wesen der

[1]) The Analyst 1886, **11**, S. 103.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges., 1889, S. 138.
[3]) Reichs-Med.-Anz. 1888, No. 10 u. 11.
[4]) Pharm. Centralh. 1889, S. 227.
[5]) Arch. Pharm. 1890, S. 701.
[6]) Pharm. Centralh. 1892, S. 507.
[7]) Arch. Pharm. 1892, S. 589.
[8]) Pharm. Ztg. 1894, No. 60.
[9]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, S. 325.
[10]) Ibid. 1898, S. 58.
[11]) Chem.-Ztg. 1898, S. 782.

Methoden selbst, zum Theil aber auch in der Schwierigkeit der technischen Durchführung der bestehenden Vorschriften.

Ditz und Clauser geben daher für die Analyse des Lysols folgendes Verfahren an, das sich principiell auch auf alle Gemische von Phenolen mit Fettsäuren irgend welcher Art oder deren Salzen (Seifen) anwenden lässt. 5 g Lysol werden in 100 ccm lauwarmem Wasser gelöst und zur vollständigen Bildung der Phenolalkalien 20 — 30 ccm 10%-iger Natronlauge zugesetzt. Man schüttelt hierauf zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe zwei bis drei Mal mit Aether aus. Um den Aether von eventuell in Lösung gegangenen geringen Mengen von Phenolalkali zu befreien, wäscht man ihn durch Schütteln mit ganz verdünnter Natronlauge nach, die man der Hauptmenge der Phenolate zusetzt. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, einige Zeit über etwas wasserfreier Potasche getrocknet, davon abgegossen, nachgespült und der Aether vorsichtigt verdampft, der Rückstand über Schwefelsäure vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die mit Aether ausgeschüttelte Lösung wird zur Vertreibung des Aethers auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt und mit Salzsäure neutralisirt, was an der beginnenden Trübung unschwer zu erkennen ist, und darauf im erkalteten Zustand mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum und einer dem Kresolgehalt ungefähr gleichen Menge von titrirtem Barytwasser versetzt. Die Fällung des Baryumoleats hat wegen der sonst unerfreulichen Form des Niederschlags in der Kälte zu geschehen. Nach kurzem Rühren filtrirt man rasch, um die Zerlegung der Kresolate durch die Kohlensäure der Luft, sowie das Trübewerden des Filtrats durch ausgeschiedenen kohlensauren Baryt zu verhüten, und wäscht zuerst mit barythaltigem Wasser, darauf mit kaltem und schliesslich mit heissem, reinem Wasser nach. Zum Schluss spült man den Niederschlag zweckmässig in das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, zerlegt das Baryumoleat mit Salzsäure, filtrirt über das bereits benutzte Filter und verfährt weiter nach einer der bereits bekannten Methoden.

Die von Fettsäuren befreiten Kresole befinden sich quantitativ im Filtrat und können nach dem Ansäuern und Extrahiren mit Aether gewichtsanalytisch bestimmt werden. Genauer ist es aber, das angesäuerte Filtrat auf ein bestimmtes Volumen zu bringen und nach Koppeschaar bromtitrimetrisch wiederholt zu bestimmen, um einen Mittelwerth zu erlangen; man erfährt so zunächst die Brommenge, welche den Gesammtphenolen entspricht. In Folge der unbekannten Zusammensetzung dieses Gemisches und der verschiedenen Bromadditionsvermögen von Phenolen und Kresolen wird als Hülfsbestimmung das Bromadditionsvermögen einer bestimmt gewogenen Menge des Gemisches eruirt. Zur Ausführung

dieser Bestimmung wird eine beliebige Menge der Lösung der Phenole nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und 2—3 stündigem Trocknen bei 100—110° das zurückbleibende Phenolgemisch gewogen. Ein Verlust an Phenolen ist vollkommen irrelevant und für das Resultat gänzlich belanglos. Die so erhaltene wasserfreie Phenolmischung wird nun in Natronlauge oder Barytwasser gelöst, wie früher beschrieben auf ein bestimmtes Volumen gebracht, aliquote Theile nach Koppeschaar titrirt und auf die Gesammtmenge umgerechnet. Man erhält nun Procente Phenole aus der Gleichung

$$\text{Procente Phenole} = \frac{100 \times a \times \alpha}{b \times c},$$

worin a = Brommenge, die den Gesammtphenolen entspricht, α = Menge der ausgeätherten Phenole, b = Bromadditionsvermögen derselben und c = Lysolgewicht in Grammen bedeutet.

Das Verfahren von Koppeschaar ist bei dieser Methode dahin abzuändern, dass 9 Theile des Bromid-Bromatgemischs in 1000 Theilen, nicht aber in 100 Theilen Wassers zu lösen sind. Nach der Abscheidung des Broms durch Schwefelsäure hat man, um die Addition vollständig zu machen, eine halbe Stunde stehen zu lassen; auch beim Zurücktitriren ist vorsichtshalber nach erfolgter Entfärbung noch eine Viertelstunde zu warten, um die in der Regel eintretende Blaufärbung durch Thiosulfat gänzlich zum Verschwinden zu bringen.

γ) Desinfektionspulver. Dieselben bestehen in der Regel aus irgend einem pulverförmigen, anorganischen Material, das mit wechselnden Mengen von Kresol, Rohkarbolsäure oder karbolsäurehaltigen Theerölen gemischt und zu gleichmässiger Vertheilung der letzteren durch ein Sieb getrieben ist. Es kommen in Betracht: gelöschter Kalk, gemahlener Gips, Schlemmkreide und dergl. — Andere, seltener vorkommende Präparate werden dargestellt, wenn man gewisse Anhydride, wie Borsäureanhydrid, Aluminiumoxyd, Magnesia oder entwässerte Salze, wie kalcinirten Borax, Alaun, oder diejenigen der gewöhnlichen Pyro- und Metaphosphorsäure mit Phenolen behandelt, welches in diesen die Stelle des Hydratwassers einnehmen und feste Verbindungen eingehen. Hierher gehören auch andere Präparate, wie Papptafeln, Gipsplatten und andere Formen aus porösem Thon, welche mit Karbolsäure vollgesogen sind.

Aus allen diesen oder ähnlichen Präparaten entfernt man den wirksamen Bestandtheil (Phenole oder Theeröle) durch eine Destillation mit Wasserdampf oder Extraktion mit Aether, bei Präparaten mit basischer Grundlage nach vorheriger Zersetzung mit Säure und untersucht die Destillate nach einer der besprochenen Methoden. Eine Reihe von Vor-

schlägen, so die von Williams[1]) und Muter und de Koningh[2]) werden von Staveley[3]) kritisirt.

E. Swoboda[4]) hat das folgende, hinreichend genaue Resultate liefernde Verfahren angegeben. 20 g Substanz werden mit 50 ccm Kalilauge von 20% im Literkolben tüchtig durchgeschüttelt und die Mischung nach viertelstündigem Stehen auf 1 Liter gebracht und gut gemischt. Nach längerem Stehen klärt sich die Flüssigkeit und das etwa vorhandene Theeröl sammelt sich an der Oberfläche. 50 ccm der klaren Flüssigkeit werden abpipettirt und hiervon die zuerst ablaufenden 25 ccm zur Analyse benutzt. Die Bestimmung der Phenole geschieht nach Koppeschaar auf bekannte Weise; durch Multiplikation der von denselben gebundenen Brommenge mit der Zahl 39,16 erhält man direkt den Procentgehalt der verwendeten 20 g Substanz an sogenannten aktiven Phenolen.

5. Pyridinbasen.

Das Pyridinbasengemisch aus Steinkohlentheer besteht hauptsächlich aus den Basen der Pyridin- und Chinolinreihe; in geringen Mengen finden sich darin auch Pyrrol und die Basen der aromatischen Reihe, wie Anilin etc. Da es niemals Gegenstand weiterer Verarbeitung ist und ausschliesslich zur Denaturirung von Spiritus in den Handel gebracht wird, haben wir es hier mit der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile nicht zu thun. Eine titrimetrische Bestimmungsmethode für die Gesammtbasen von K. E. Schulze ist bereits angegeben worden (S. 721).

Nach dem Beschluss des deutschen Bundesraths vom 21. Juni 1888 hat das zur Denaturirung von Spiritus zugelassene Basengemisch folgenden Bedingungen zu genügen: Es soll möglichst farblos oder höchstens madeirafarben sein und sein Wassergehalt darf 10% nicht übersteigen; auch soll es mit Wasser in jedem Verhältniss ohne wesentliche Trübung mischbar sein und darf kein Ammoniak enthalten. Die Untersuchung geschieht wie folgt:

Verhalten gegen Kadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridin in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5%-igen Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Kadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Nessler'schem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weissen Niederschlag geben.

Siedetemperatur. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, S. 826.
[2]) The Analyst 1887, S. 191; Chem.-Ztg. 1887, Rep. S. 238.
[3]) Chem.-Ztg. 1889, S. 1126.
[4]) Ibidem 1891, No. 59.

des Gemisches sollen bei dem normalen Barometerstand von 760 mm bis zu einer Temperatur von 140° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergegangen sein.

Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Pyridinbasengemisch dürfen beim Versetzen mit 40 ccm Wasser keine öligen Tröpfchen abscheiden.

Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 spec. Gewicht sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, wird mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht werden. Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrirpapier durch eine Lösung von 1 g Kongoroth in 1 l Wasser gezogen und getrocknet.

6. Kreosotöl.

Das Kreosotöl des Handels ist das vom auskrystallisirten Naphtalin getrennte Schweröl der Theerdestillation. Es besteht aus etwa 15 bis 20% Phenolen (hauptsächlich Kresole), etwas gelöstem Naphtalin, Methylnaphtalinen und andern flüssigen Kohlenwasserstoffen, deren Natur man noch nicht kennt. Sein specifisches Gewicht ist etwa 1,0550 bei 15° und es geht innerhalb der Temperaturgrenzen von 150—300° fast vollständig über. Häufig wird demselben auch ein grosser Theil der ihm folgenden Fraktion des Steinkohlentheers nach Entfernung des Anthracens, des sogenannten Grünöls, zugesetzt. Sein specifisches Gewicht steigt dann bis 1,1000 und darüber, und die obere Siedegrenze liegt dann über 360°, während sein Gehalt an Phenolen sinkt. Es ist im durchfallenden Licht von brauner Farbe und zeigt im auffallenden Licht (namentlich wenn frisch) einen blaugrünen Reflex.

Das Kreosotöl wird vielfach als Desinfektionsmittel angewandt und seine Untersuchung erfolgt dann nach einer der oben angegebenen Methoden. Die grösste Anwendung findet es jedoch zum Imprägniren von Hölzern aller Art, welche den Einflüssen der Witterung ausgesetzt sind, namentlich zum Kreosotiren von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, Rebpfählen und dergl. mehr. Bei ersteren wird es häufig gleichzeitig mit Chlorzinklösung unter Druck oder Vakuum in die Poren des Holzes eingetrieben. Eine Untersuchungsmethode für das zu diesen Zwecken bestimmte Kreosotöl, die ziemlich umständlich aber für deutsche Verhältnisse nicht maassgebend ist, hat Tidy[1]) angegeben.

[1]) Vergl. Lunge-Köhler, Ind. des Steinkohlentheers, IV. Aufl., Bd. I, S. 500.

Nach den Normalien der deutschen Eisenbahnverwaltungen muss das zum Kreosotiren der Schwellen taugliche Oel folgenden Anforderungen entsprechen, die zugleich den Weg zu seiner Untersuchung angeben: „Das Theeröl muss reines Steinkohlentheerprodukt sein und darf höchstens ein Hundertheil unter 125° C. siedende Oele enthalten. Es muss so schwerflüssig sein, dass der Siedepunkt hauptsächlich zwischen 150 und 400° C. liegt; es dürfen keinenfalls mehr als 25 Hunderttheile unter 235° sich verflüchtigen. Der Gehalt an sauren, in Natronlauge von 1,15 spec. Gewicht löslichen Bestandtheilen (kreosot- bezw. karbolsäureartige Oele) muss mindestens 20 bis 25 Hunderttheile betragen. Das Theeröl muss bei + 15° vollständig flüssig und möglichst frei von Naphtalin sein, so dass bei der im Glasgefäss nach Gruppen von je 50 Graden vorgenommenen Verdampfung (fraktionirten Destillation) höchstens 5 Hunderttheile Naphtalin abgeschieden werden. Sein spec. Gewicht soll bei + 15° C. nicht unter 1,020 und nicht über 1,025 betragen."

Nach dem Gesagten ist es ohne Weiteres klar, dass ein Oel, welches diese Eigenschaften zeigen soll, sich nur durch Mischung von Schweröl, Grünöl und roher Karbolsäure (Rohkresolen) herstellen lässt. Neuerdings sind denn auch die Bedingungen (wenigstens von einigen Direktionsbezirken) geändert worden und lauten jetzt: „Das zur Verwendung kommende Theeröl muss so zusammengesetzt sein, dass bei der Destillation bis 150° C. höchstens 3 %, von 150 bis 235° höchstens 30 % und von 150 bis 355° mindestens 85 % überdestilliren. Das spec. Gewicht soll bei 15° C. zwischen 1,04 bis 1,15 liegen. Das Oel muss bei dieser Temperatur vollkommen klar sein. Sein Gehalt an sauren, d. h. in Natronlauge vom spec. Gewicht 1,15 bei 15° C. löslichen Bestandtheilen (karbolsäureartigen Stoffen), muss wenigstens 10 % betragen."

Die Destillation führt man in einer Glasretorte mit Thermometer aus, deren Hals durch ein Kühlrohr verlängert wird (ein Liebig'scher Kühler ist wegen der Gefahr des Verstopfens durch ausgeschiedenes Naphtalin unzulässig); die Destillate werden im letzteren Falle in einem graduirten Cylinder aufgefangen und nach Volumprocenten angegeben. Ebenso wird die Volumverminderung des Oels beim Schütteln mit Natronlauge von 1,15 spec. Gewicht im Maasscylinder in Volumprocenten abgelesen.

7. Karbolineum.

Karbolineum ist ein durch verschiedene Behandlung und Zusätze modificirtes Grünöl, von rothbrauner Farbe und hohem spec. Gewicht (etwa 1,125). Filsinger[1]) hat eine vergleichende Untersuchung ver-

[1]) Chem. Ztg. 1891, S. 541.

schiedener Handelsmarken ausgeführt. Ein von ihm bevorzugtes Produkt zeigte folgende Eigenschaften:

Farbe: rothbraun;
Spec. Gewicht: 1,128 bei 17°;
Viskosität (Wasser = 1): 10,0;
Asche: 0,3 %;
Entflammungspunkt: 131°;
Brennt fort bei: 190°;
Beginnt zu destilliren bei: 230°;
bis: 270° 10,6 Vol.-%;
bis: 300° 12 Vol.-%;
Phenole: Spur;
Naphtalin (Fraktion 210 bis 230°): 0;
Destillationsrückstand: klar, rothbraun, dickflüssig, ohne Ausscheidung.

Es ist zum Mindesten fraglich, ob das Produkt überhaupt als Typus für derartige Präparate gelten kann; die Abwesenheit der Phenole spricht eher zu seinem Nachtheil als zu seinem Vortheil.

8. Präparirter Theer.
(Eisenlack, Dachlack).

Für die Prüfung des präparirten Theers, die sich auf die Bestimmung des spec. Gewichts, der Viskosität und der Menge der flüchtigen Bestandtheile erstreckt, verdanken wir Lunge[1]) eine zuverlässige Methode.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts nach Lunge haben wir bereits eingangs besprochen.

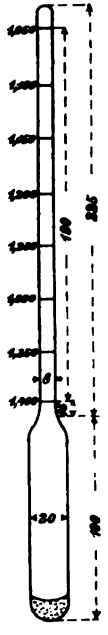
Zur Ermittelung der Viskosität hat derselbe ein einfaches Instrument angegeben, den sogenannten „Theerprüfer". Derselbe ist aus starkwandigem Glase in den aus der Zeichnung (Fig. 139) ersichtlichen Maassen hergestellt und besitzt ein Gewicht von ungefähr 39 g und am engen Theil eine Skala, welche die specifischen Gewichte von 1,050 bis 1,400 angiebt. Man operirt mit diesem Instrument genau wie mit einem Aräometer, mit dem einzigen Unterschied, dass man es nicht bis zum Stillstand in den in einem Cylinder befindlichen Theer einsinken lässt, sondern nur bis zu einem gewissen Punkt, der genügend weit unter dem specifischen Gewicht des Theers liegt; für den vorliegenden Fall ist als praktisch der Punkt 1,250 gewählt worden. Die Bestimmungen werden bei bestimmter Temperatur (15° C.) ausgeführt, welche mit einem bis

[1]) Zeitschr. f. ang. Chemie 1894, S. 451.

auf mindestens halbe Grade mit dem Normalthermometer übereinstimmenden Thermometer gemessen wird. Erforderlichenfalls wird die Normaltemperatur durch Einstellen des Cylinders in Wasser hergestellt.

Vor der Einsenkung des Instruments muss der Theer durch Auf- und Abfahren mit einem Drahtrührer gut gemischt werden. Den Theerprüfer befestigt man zweckmässig an einem Stativ mit einer Federklammer über dem Cylinder. Bevor man die Bestimmung ausführt, taucht man denselben genau bis zur Marke 1,250 in den Theer ein,

Fig. 139.



zieht ihn wieder heraus und lässt ihn, in der Klammer schwebend, 3 Minuten lang abtropfen. Es ist nämlich ein Unterschied von einigen Sekunden zwischen dem Einsenken eines gereinigten und dem eines mit Theer benetzten Theerprüfers, und da man jedenfalls mehrere Beobachtungen hinter einander machen muss, so ist es viel einfacher, diese mit dem mit Theer benetzten Instrument anzustellen, als dasselbe jedesmal frisch zu reinigen.

Nun nimmt man eine Uhr mit Sekundenzeiger in die eine, den Theerprüfer in die andere Hand, hält den letzteren so, dass sein unteres Ende die Oberfläche des Theers eben berührt, und lässt in dem Augenblicke los, wo eine ganze Minute anfängt. Das Einsinken findet sehr rasch statt, bis der verengerte Theil des Rohrs erreicht ist. Wenn das Instrument sich schief stellt und an die Wand des Cylinders anstösst, bringt man es durch sanften Seitenschub ohne jeden Druck nach unten in senkrechte Lage, was keinen merklichen Fehler verursacht. Im Augenblick, wo der Punkt 1,250 erreicht ist, liest man die Sekundenzahl ab, hebt sofort das Instrument heraus und lässt es 2 bis 3 Minuten abtropfen, ehe man eine neue Beobachtung ausführt. Man sollte jedesmal 3 bis 4 oder noch mehr Beobachtungen machen, die auf 2 bis 3 Minuten übereinstimmen müssen.

Wenn man das Instrument bis zum Stillstand einsinken lässt, so zeigt es das spec. Gewicht des Theers, allerdings nicht so genau, wie die frühere beschriebene Methode an.

Zur Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile des Theers destillirt man 100 g aus einer mit Asbestpapier umwickelten, tubulirten Retorte aus schwerschmelzbarem Glas über freier Flamme, bis eine bestimmte Menge von Destillat übergegangen ist, das man in einem graduirten Cylinder auffängt. Wegen der Schwerflüchtigkeit mancher Bestandtheile des präparirten Theers (namentlich wenn zu seiner Herstellung Anthracenöl verwendet worden ist) kann man sich eines Thermometers hierbei (ausgenommen bei Eisenlack) nicht wohl bedienen. Man

destillirt bis auf mittelhartes Pech, was man bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung des Versuchs mit neuen Theermengen sicher erzielt, bestimmt nach dem Erkalten und Zerschlagen der Retorte das spec. Gewicht und den Erweichungspunkt desselben und ebenso bestimmt man das spec. Gewicht des Destillats.

Letzteres kann man leicht durch seinen Siepedunkt, Gehalt an Naphtalin, Phenolen etc. nach den bereits besprochenen Methoden als Leichtöl, Kreosotöl oder Anthracenöl (Grünöl) charakterisiren.

9. Pech.

Das Steinkohlentheerpech findet hauptsächlich in der Brikett-Industrie als Bindemittel Verwendung. Die Untersuchung kann sich erstrecken auf die Bestimmung des spec. Gewichts, des freien Kohlenstoffs, der mineralischen Verunreinigungen, des Erweichungs- und Schmelzpunkts, sowie (nach Muck) des Verkokungsrückstands.

Für die Bestimmung des spec. Gewichts gelten die üblichen Methoden, welche für feste Körper angewendet werden. Zu bemerken ist, dass manche Pechsorten (besonders Hartpech) häufig porös sind und Lufträume im Innern zeigen; sie müssen daher im pulverisirten Zustand untersucht werden. Die ungefähren spec. Gewichte sind:

für Weichpech = 1,265;
für Mittelweichpech = 1,270;
für Hartpech = 1,285.

Die Menge des freien Kohlenstoffs findet man durch Extraktion mit Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, wie das bei der Untersuchung des Theers bereits beschrieben worden ist.

Die Aschenbestimmung wird, wie üblich, im Porzellantiegel, zuletzt unter Anwendung der Muffel wegen der schweren Verbrennbarkeit des gebildeten Koks, ausgeführt.

Die Methoden der Ermittelung der Erweichungs- und Schmelztemperatur haben wir bereits bei der Betriebskontrole besprochen.

Als besonders werthvoll für die Beurtheilung der Güte eines Brikettpechs empfiehlt Muck[1]) die Tiegelverkohlung resp. die Beobachtung der Beschaffenheit des Koksrückstandes. Nach ihm giebt die Menge des Koksrückstandes keinerlei Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Pechs, wohl aber dessen physikalischer Zustand, d. h. ob derselbe sich gebläht oder gesintert darstellt. Davon hängt in erster Linie das Verhalten der Briketts im Feuer ab. Das Zerbröckeln

[1]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staat, Band XXXVII.

eines Briketts im Feuer ist nichts Anderes als ein Zerbersten durch das Aufblähen eines beim Schmelzen zähflüssig werdenden Pechs. Pech, welches beim Schmelzen dünnflüssig wird, lässt die sich entwickelnden Gase und Dämpfe leicht entweichen, ohne sich dabei aufzublähen. Daher ist ein Pech, welches einen geblähten Koksrückstand hinterlässt (was namentlich bei Hartpech mit seinem hohen Gehalt an freiem Kohlenstoff, aber auch bei weichem Hohofenpech, aus den Ausscheidungen der Gichtgasleitungen herrührend, der Fall ist) als Brikettpech nicht zu gebrauchen.

Weiteres Material in dieser Beziehung bieten Gurlt[1]) und Preissig[2]), auf deren Mittheilungen verwiesen werden muss.

---

[1]) Die Bereitung der Steinkohlenbriquettes, Braunschweig 1880.

[2]) Die Presskohlen-Industrie, Freiberg i. S., 1887.

Unorganische Farbstoffe[1]).

Von

Prof. Dr. **R. Gnehm.**

Die unorganischen Farbstoffe oder „Mineralfarbstoffe“ sind entweder in der Natur vorkommende, oder künstlich erzeugte Produkte. Sie werden im Baumwoll- und Tapetendruck, in der Chromolithographie und als Anstrich- und Malerfarben verwendet.

Die Untersuchung geschieht auf chemischem Wege oder durch Vornahme praktischer Proben oder durch eine Kombination beider Prüfungsarten.

Für die Ermittlung der Stärke, des Deckvermögens, der Reinheit der Nüance, der Echtheit (z. B. der Lichtbeständigkeit) u. s. w. vergleicht man die zu untersuchende Probe mit einem Muster von bekannten Eigenschaften, dem sogenannten Typ. In der Regel werden mit Typ und Probe vergleichbare Druckmuster auf Baumwolle hergestellt, oder man verdünnt beide mit einem indifferenten Körper (Bleiweiss, Zinkweiss u. s. w.), reibt in Leinöl ab und vergleicht auf einer Marmorunterlage.

I. Blaue Farben.

Hierher gehören verschiedene Cyaneisen-, Kupfer- und Kobalt-Farben.

1. Cyaneisen-Farben. a) Pariser Blau. (Preussisch-, Sächsisch-, Erlanger-, Mineral-, Raymond-, Neu-, Oel-, Wasser-, Wasch-, Louisen-, Hortensien-Blau.) Man kann dasselbe darstellen, indem man eine siedende Lösung von reinem (oxyd- und kupferfreiem) Eisenvitriol in eine

[1]) Dieser Abschnitt ist zum grossen Theil dem Kapitel „Die wichtigeren Mineral- und organischen Nichtheerfarbstoffe“ der 3. Aufl. der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden etc.“ entnommen. Dort sind die Mineralfarben mit organischen Farbstoffen zusammen behandelt. Gründe der Zweckmässigkeit und Uebersichtlichkeit veranlassten eine Trennung. R. G.

heisse (luftfreie) Lösung von Ferrocyankalium giesst, wobei sich zunächst weisses Ferrocyanür bildet:

$$Fe\,Cy_6\,K_4 + 2\,(Fe\,SO_4) = Fe_2\,Fe\,Cy_6 + 2\,(K_2\,SO_4).$$

Dieser weisse Niederschlag geht durch oxydirende Mittel (Chlor, Brom, Salpetersäure, Eisenchlorid, chromsaures Kali etc.) und an der Luft in Berliner Blau[1]) über:

$$3\,(Fe_2\,Fe\,Cy_6) + O_3 = Fe_7\,Cy_{18} + Fe_2\,O_3.$$

Man muss bei der Fabrikation des Berliner Blau aus dem weissen Ferro-Ferrocyanür die theilweise Bildung des ersteren durch Oxydation an der Luft vermeiden. Denn ein solches Berliner Blau liefert, selbst nachdem ihm das beigemengte Eisenoxydhydrat durch Salzsäure entzogen ist, eine wenig ausgiebige und geringe Farbe, die nicht einmal zur Fabrikation des grünen Zinnobers (Mischung von Berliner Blau mit Chromgelb) geeignet ist.

Der zweite Weg der Darstellung des Pariser Blau ist die Zersetzung von Ferrocyankalium mit Eisenoxydsalz.

Fügt man Eisenoxydsalz zu überschüssiger Ferrocyankaliumlösung, so ist der gebildete Niederschlag zwar in der Mutterlauge und in den ersten Waschwässern unlöslich, beginnt sich aber bei weiterem Behandeln mit Wasser zu lösen und geht nach und nach ganz in Lösung. (Lösliches Berliner Blau, $Fe_5\,Cy_{12}\,K_2$.) Giesst man umgekehrt Ferrocyankaliumlösung zu überschüssiger Eisenoxydsalzlösung, so entsteht das auch in reinem Wasser unlösliche eigentliche Berliner Blau:

$$3\,(Fe\,Cy_6\,K_4) + 4\,(Fe\,Cl_3) = Fe_7\,Cy_{18} + 12\,K\,Cl.$$

Beim Zerreiben desselben in Teigform mit Oxalsäure wird es auch löslich.

Mit Kali- oder Natronhydrat gekocht, verwandelt sich das Pariser Blau in Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat:

$$Fe_7\,Cy_{18} + 12\,KHO = 3\,(Fe\,Cy_6\,K_4) + 2\,(Fe_2\,O_6\,H_6).$$

Man benutzt diese Reaktion, um den Gehalt des mit mineralischen Zusätzen vermengten Berliner Blaus an Farbstoff zu ermitteln, indem man entweder das auf dem Filter bleibende Eisenoxyd löst und die reducirte Lösung mit Chamäleon titrirt, oder indem man das gebildete Ferrocyankalium nach der Hurter'schen, von Lunge und Schäppi modificirten Methode (siehe Bd. I, S. 373) ermittelt und in beiden Fällen den gefundenen Gehalt an Farbstoff mit dem Gehalt eines typischen Pariser Blaus von grosser Reinheit vergleicht.

---

[1]) Von dem „Berliner Blau“ im chemischen Sinne muss man unterscheiden das gleichnamige Produkt des Handels, welches Pariser Blau mit mineralischen Zusätzen ist (siehe unter 1b).

Reines Pariser Blau ist ein tiefblauer Körper von muscheligem Bruch mit kupferähnlichem Glanz und Strich[1]). Je leichter und lockerer, um so besser ist es. Es enthält im lufttrockenen Zustande über 20% Wasser, ist aber auch nach dem Trocknen bei höherer Temperatur nicht ganz wasserfrei und schliesst ausserdem stets gewisse Mengen von Ferrocyankalium ein, weil der voluminöse, frisch gebildete Niederschlag nur schwer mit Wasser sich vollkommen auswaschen lässt.

Das Pariser und Berliner Blau findet ausgedehnte Verwendung in der Wassermalerei und als Leimfarbe, namentlich aber in der Färberei für Wolle und Baumwolle und in der Zeugdruckerei. Das auf der Seide hervorgebrachte Berliner Blau führt den Namen Bleu de France, das in der Färberei auf Garnen und Geweben erzeugte den Namen Kaliblau oder Raymondblau.

b) Berliner Blau. Seine im Vergleiche zum Pariser Blau hellere Farbe rührt von der Beimengung mineralischer Stoffe (Thon, Schwerspath, Zinkweiss, Magnesia, Gyps, Thonerde etc.) her. Je nach den wechselnden Verhältnissen, in welchen das Pariser Blau mit solchen Stoffen vermengt wird, entstehen zahlreiche verschiedene Sorten Berliner Blau.

Zum qualitativen Nachweis dieser mineralischen Beimengungen zerstört man nach Bolley-Stahlschmidt[2]) zuerst die Cyanverbindungen, indem man 2 g Berliner Blau mit dem gleichen Gewichte salpetersauren und dem dreifachen Gewichte schwefelsauren Ammoniaks mengt und das Gemenge in einer kleinen tubulirten und mit einer Vorlage ohne alle Dichtung verbundenen Retorte erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniaks bleiben in der Retorte zurück. Der Rückstand wird in schwach salzsaurem Wasser unter Erwärmen gelöst. Hierbei bleiben Schwerspath, Gyps, Thon, Sand ungelöst zurück. Der Nachweis der einzelnen Bestandtheile der salzsauren Lösung und des unlöslichen Rückstandes erfolgt nach bekannten Methoden.

Sogen. „Waschblau" ist mit Stärkemehl versetztes Berliner Blau.

c) Turnbullblau entsteht durch Zersetzen von Ferricyankalium mit einem Eisenoxydulsalz:

$$2\,(Fe\,Cy_6\,K_3) + 3\,Fe\,Cl_2 = Cy_{12}\,Fe_5 + 6\,K\,Cl.$$

Durch Kochen mit Kalihydrat verwandelt es sich in Ferrocyankalium und in Eisenoxyduloxydhydrat:

$$Cy_{12}\,Fe_5 + 8\,KHO = 2\,(Fe\,Cy_6\,K_4) + Fe_3\,O_4 + 4\,H_2\,O.$$

---

[1]) Die Kupferfarbe wird dem Pariser Blau namentlich auch durch die Art des Trocknens (zuerst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 75 bis beinahe 90°) ertheilt.

[2]) Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, 6. Aufl., S. 295.

Das Turnbullblau kann auf dieselbe Weise wie das Pariser Blau in einer löslichen und unlöslichen Modifikation erhalten werden. Während schon das Turnbullblau an und für sich eine noch hübschere Farbe als das Pariser Blau ist, giebt seine lösliche Modifikation mit verschiedenen Metall- (namentlich Zinn-) Salzen besonders schöne blaue, unlösliche Verbindungen. Ein solches ausnehmend schönes zinnhaltiges Turnbullblau erhält man auch durch Vermengen der Lösungen von Ferricyankalium und eines Eisenoxydsalzes und Zusatz von Zinnchlorür.

Der Nachweis eines Zinngehaltes des Turnbullblaus geschieht durch Schmelzen desselben mit einem Gemisch von Soda und Salpeter, Auflösen der das Zinn als zinnsaures Natron enthaltenden Schmelze in Salzsäure und Behandeln der nöthigenfalls filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzinn nach und nach sich ausscheidet.

Die praktische Werthbestimmung dieser Erzeugnisse erfolgt in der Regel durch Zusammenreiben gleicher Theile Probe und Typ mit gleichen Gewichtsmengen Bleiweiss und Vergleichung der erhaltenen Mischungen.

2. Kupferfarben. Zu erwähnen sind: a) Bergblau. Dasselbe findet sich natürlich als Kupferlasur (wasserhaltiges, basisch kohlensaures Kupferoxyd) und wird auch künstlich nach zahlreichen Methoden dargestellt, wiewohl das künstliche Produkt dem natürlichen an Schönheit der Farbe nachsteht und die unangenehme Eigenschaft hat, beim Trocknen leicht grün zu werden.

Das Bergblau ist eine sehr geschätzte Malerfarbe, ist unveränderlich auf Kalkgrund (Anwendung in der Stubenmalerei als Wasserfarbe mit Leim), kann dagegen nicht als Oelfarbe benutzt werden, weil es hierbei schon unter dem Pinsel grün würde.

b) Bremerblau (Bremergrün). Im Wesentlichen aus Kupferhydroxyd bestehend. Seine Darstellung ist eine langwierige und geht von dem Kupferoxychlorid aus. Gleiche Theile Kochsalz und Kupfervitriol werden mit Wasser zu einem dicken Brei gemahlen, wobei theilweise Umsetzung zu Kupferchlorid und Natriumsulfat eintritt. Dieser Brei wird in Oxydirkästen mit Kupfer in Lagen gemischt, wobei sich im Laufe mehrerer Monate zunächst Kupferchlorür, dann Kupferoxychlorid bildet. Der dasselbe enthaltende Schlamm wird mit Salzsäure behandelt und das hierdurch gebildete Kupferchlorid in Kalilauge unter Umrühren gegossen, wobei Bremerblau sich ausscheidet. Beim Trocknen desselben darf die Temperatur nicht über 30—35° steigen, weil die Farbe sonst unter Verlust ihres Hydratwassers braunschwarz werden würde.

Das Bremerblau ist eine hellblaue, etwas ins Grünliche gehende, äusserst lockere Farbe, welche als Wasser- und Leimfarbe angewendet wird. Als Oelfarbe färbt sie sich nach einem Tage schon grün (Bremergrün), indem sich eine Kupferseife bildet.

3. Kobaltfarben. a) Das Kobalt-Ultramarin (Kobaltblau, Thenard's Blau). Salpetersaures Kobaltoxyd wird mit phosphorsaurem (zuweilen arsensaurem) Natron gefällt, das violette basische phosphorsaure Kobaltoxyd mit 8 Th. Thonerdehydrat gemischt und die getrocknete Mischung kalcinirt. Oder man mischt eine Alaunlösung mit der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes und fällt mit Natriumkarbonat oder fällt Natriumaluminat mit Chlorkobalt und glüht den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag. Die Gegenwart von Phosphorsäure (oder Arsensäure) begünstigt die Verbindung der Thonerde mit dem Kobaltoxydul und erhöht die Schönheit der Farbe. Dieselbe ist bei Tageslicht beinahe so schön wie die des Ultramarins, bei künstlicher Beleuchtung aber ist sie, wie die meisten Kobaltfarben, schmutzig violett.

Das luft- und feuerbeständige Kobaltultramarin findet Verwendung als Wasser-, Oel- und Porzellanfarbe und zum Drucke von Banknoten, weil die mit Kobaltultramarin gedruckte Schrift nicht photographisch reproducirt werden kann.

b) Coeruleum (Coelin). Kobaltstannat, gemengt mit Zinnsäure und Gyps. Seine Zusammensetzung ist durchschnittlich 50 Th. Zinnoxyd, 18 Th. Kobaltoxydul und 32 Th. Gyps. Diese neue, in der Oel- und Aquarellmalerei verwendete lichtblaue Farbe hat die werthvolle Eigenschaft, bei Lampenlicht nicht violett zu erscheinen, mit ihr lässt sich das Blau des Himmels sehr gut malen.

c) Smalte. Dieses kalihaltige Kobaltsilikat wird aus dem Zaffer (unreinem, aus geröstetem Kobalterz erhaltenem Kobaltoxydul) durch Zusammenschmelzen mit Quarzsand und Potasche im Glasofen gewonnen. Die Potasche ist hierbei nicht durch Soda ersetzbar, weil Kobalt-Natriumgläser niemals eine rein blaue, sondern eine ins Röthliche oder Bräunliche spielende Farbe geben. Die Smalte enthält ca. 65—72 % Kieselsäure, 2—7 % Kobaltoxydul, 2—22 % Kali und Natron und ca. ½—20 % Thonerde.

Besonders schädlich ist ein Gehalt des Zaffers an Nickel, weil hierdurch die Smalte einen violetten Ton erhält („das Glas bekommt einen Fuchs"). Ebenso nachtheilig beinahe ist ein Gehalt an Wismuth, wodurch das Glas grünlich-blau wird. Auch Eisen in etwas grösserer Menge ist schädlich, indem es die Farbe schmutzig macht. Arsen dagegen ist ein für die Schönheit der Farbe vortheilhaft wirkender Bestandtheil.

Die Smalte ist durch das Ultramarin sehr zurückgedrängt, obwohl sie eine ganz ausserordentlich dauerhafte Farbe ist. Sie wird zur Malerei auf gebrannte Geschirre, für Fresko- und Stubenmalerei, wohl auch zum Bläuen von Textilstoffen u. dgl. angewendet.

II. Gelbe Farben.

1. Chromfarben. Die Chromsäure giebt drei Verbindungen mit dem Blei: das Chromgelb (neutrales Bleichromat), das Chromroth oder den Chromzinnober [basisches Bleichromat, $PbCrO_4 + Pb(OH)_2$] und das Chromorange (ein Gemenge von neutralem und basischem Chromat).

Die Chromfarben, die unter den verschiedensten Namen (Goldgelb, Königsgelb, Kaisergelb, Amerikanergelb, Neugelb, Citronengelb, Kanariengelb, Parisergelb, Kölnergelb, Leipzigergelb) in den Handel gelangen, enthalten neben Bleichromat mehr oder weniger Bleisulfat, öfters auch Baryumsulfat, Calciumkarbonat, Calciumsulfat, Thonerde u. dgl. Es werden so die Abstufungen vom zartesten Hellgelb bis zum tiefsten Orangegelb erzielt. Jede bleisulfathaltige Chromfarbe ist als verfälscht anzusehen, wenn sie unter der einfachen Bezeichnung Chromgelb in den Handel kommt. Es giebt allerdings zwei Verbindungen von Bleichromat mit Bleisulfat von den Formeln $PbCrO_4 . PbSO_4$ und $PbCrO_4 . 2\,PbSO_4$, erstere von citronengelber, letztere von schwefelgelber Farbe[1]).

Die Chromfarben finden in der Zeugdruckerei, zum Papier- und Tapetendruck vielfach Anwendung.

Bei der Herstellung des Chromgelbs ist die Neigung der Bleioxydsalze, basische Verbindungen einzugehen, ein Uebelstand. Der anfangs hellkanariengelbe Niederschlag zeigt grosse Neigung, sich theilweise in Chromroth zu verwandeln, d. h. einen Stich ins Orange zu bekommen. Man muss deshalb den Niederschlag im Dunkeln stehen lassen. Stellt man Chromgelb durch Fällen von Kaliumchromat mit essigsaurem Bleioxyd her, so neigt die Farbe unter allen Umständen zu dieser unliebsamen Veränderung hin. Dagegen tritt sie nicht ein, wenn man salpetersaures Bleioxyd anwendet und diese Salzlösung in die Chromatlösung unter Belassung eines kleinen, noch unzersetzten Theiles der letzteren eingiesst.

In neuerer Zeit kommen sehr helle, farbenprächtige Nüancen von Chromgelb in den Handel, die bis zu 65 % Bleisulfat enthalten. Es wird behauptet, dass ein reines Bleichromat ohne Bleisulfat in diesem hellen, schönen Farbentone nicht herzustellen ist[2]).

Nach Liebig[3]) stellt man Chromgelb aus dem Bleisulfat dar, das in grossen Mengen aus den Kattundruckereien zu erhalten ist, durch Behandeln desselben mit einer warmen Lösung von Kaliumbichromat. Die neuesten Angaben über Fabrikation von Chromfarben sind die von C. O. Weber (Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, 709; 1892, 357).

[1]) M. Willenz (Bull. Assoc. **1898**, 163; Fischer, Jahresb. **1898**, 417).

[2]) Zeitschr. angew. Chem. **1896**, 613.

[3]) Wagner, Chem. Technologie **1886**, 138.

Das Chromroth (Chromzinnober), welches jetzt vielfach als Anstrichfarbe angewendet wird, entsteht durch Fällen von essigsaurem Blei mit einer Lösung von Kaliumchromat, zu welchem Aetznatron gefügt wurde. Man kennt zahlreiche Sorten Chromrothe vom dunkelsten Zinnoberroth bis zur matten Mennigfarbe, deren Färbung indessen lediglich durch die Grösse der Krystalle bedingt wurde.

Durch geeignete Begünstigung der Krystallbildung stellt man die unter den Namen „Chromgranat" und „Chromkarmin" im Handel vorkommenden prächtigen Chromrothsorten dar.

Das Chromorange erhält man durch Kochen von Chromgelb mit Kalkmilch oder durch Behandeln von Chromgelb mit einer zur Ueberführung in Chromroth nicht hinreichenden Menge Aetznatron.

a) Prüfung des chromsauren Kali. Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Kalium- und Aluminiumsulfat, Kaliumnitrat und Chlorkalium.

α) *Kaliumsulfat.* Man kocht die Chromatlösung mit überschüssiger Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und versetzt die grüne Flüssigkeit mit Chlorbaryum.

β) *Aluminiumsulfat.* Etwa 10—15 g Chromat werden in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure und Alkohol gekocht, bis gleichmässig grüne Färbung eingetreten ist. Alsdann übersättigt man mit Aetznatron im Ueberschuss, kocht und weist im Filtrate die Thonerde wie gewöhnlich nach.

γ) *Kaliumnitrat.* 10—20 g gepulvertes chromsaures Kali werden in einer Retorte mit gleichviel englischer Schwefelsäure und Wasser erwärmt und die in einer gekühlten Vorlage kondensirte Flüssigkeit auf Salpetersäure (Entfärbung eines Tropfens verdünnter Indigolösung beim Erwärmen) geprüft.

δ) *Chlorkalium* erkennt man gleichzeitig bei der vorhergehenden Prüfung an den gelbrothen Dämpfen von Chromoxychlorid, welche sich in der Vorlage zu einer orangegelben Flüssigkeit unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure kondensiren:

$$Cr\,O_2\,Cl_2 + H_2\,O = Cr\,O_3 + 2\,H\,Cl.$$

Die gebildete Salzsäure kann man überdies noch in der Vorlage nachweisen.

b) Untersuchung des Chromgelb. Die (selten nöthige) vollständige Analyse wird in bekannter Weise vorgenommen, indem man die mit Salzsäure und Alkohol reducirte Lösung des Salzes nach dem Erkalten mit starkem Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Bleichlorid auf einem bei 120° getrockneten Filter sammelt, mit Alkohol auswäscht und nach dem Trocknen bei 120° wägt. Im Filtrate wird das

Chromoxyd mit Ammoniak unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses des Fällungsmittels ausgeschieden. Meistens indessen wird die maassanalytische Bestimmung der Chromsäure nach der Bunsen'schen Chlormethode (Auffangen des mit Salzsäure entwickelten Chlors in Jodkalium und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat) genügen.

Von den Verfälschungen des Chromgelb sind namentlich zu nennen: Thon, Schwerspath, Bleisulfat, Gyps und Kreide. Man weist dieselben qualitativ nach Wittstein[1]) wie folgt nach. Man übergiesst in einem Glaskölbchen 1 g der Probe mit 7 g reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht. Ein dadurch entstehendes Brausen zeigt Kreide an. Man erwärmt hierauf so lange, bis der etwa verbliebene Satz völlig weiss erscheint und nicht wieder verschwindet. Nun setzt man 1 g Weingeist von 90% hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Farbe der Lösung rein grün geworden ist, fügt dann noch 100 ccm Wasser hinzu, filtrirt und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit weder auf freie Säure noch auf Sulfate mehr eine Reaktion giebt. Der Filterinhalt kann aus Schwerspath und Thon bestehen, die in bekannter Weise getrennt werden. Das Filtrat prüft man mit Chlorbaryum. Bei erfolgter Reaktion auf Sulfate (Bleisulfat oder Gyps) giebt man zu dem Filtrat 1 g schwefelsaures Natron, rührt bis zum Verschwinden desselben um und lässt absitzen. Ein Niederschlag zeigt Bleisulfat an. Letzteres wird event. abfiltrirt, aus dem Filtrat das Chrom mit Ammoniak gefällt und im zweiten Filtrate auf Kalk (Gyps) geprüft.

Eine Verfälschung mit Bleisulfat findet man nach Löwe[2]) auch leicht, indem man das fein gepulverte Chromgelb (oder Chromroth) mit einer mässig starken kalten Auflösung von Natriumthiosulfat schüttelt, wodurch sich das Bleisulfat leicht löst. Im Filtrate erkennt man das Blei durch neutrales chromsaures Kali und bestimmt es quantitativ, indem man es aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das gereinigte Schwefelblei in bekannter Weise in Bleisulfat überführt.

Zum Nachweis von Schwerspath, Gyps, Kreide, Baryumkarbonat und Bleisulfat schlägt H. Amsel[3]) folgendes Verfahren vor:

0,5 g Farbe werden in einem Becherglase mit 10—15 ccm 10%-iger Kalilauge geschüttelt und schliesslich nach Hinzufügen von 10 ccm Wasser 5—10 Minuten lang auf freiem Feuer gekocht. Hierdurch gehen sämmtliche Bleiverbindungen und auch der schwefelsaure Kalk in Lösung,

[1]) Dingl. **210**, 280.
[2]) Polyt. Notizbl. **1873**, 369.
[3]) Zeitschr. f. ang. Chem. **1896**, 613.

nur das etwa darin enthaltene Baryumsulfat und Calciumkarbonat bleiben ungelöst zurück. Ohne die alkalische Lösung zu filtriren, versetzt man mit koncentrirter Salz- oder Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion, wodurch das Alkaliplumbit in lösliches Bleichlorid bezw. Bleinitrat verwandelt und auch etwa vorhandener kohlensaurer Kalk gelöst wird, kocht nochmals auf, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser den auf dem Filter befindlichen Schwerspath gut aus, der dann getrocknet, geglüht und gewogen werden kann und der nach diesem Untersuchungsgange völlig blei- bezw. bleichromatfrei ist. (Beim Wittstein'schen Verfahren ist der beim Behandeln mit Soda bleibende Rückstand bleichromathaltig.)

Das salz- bezw. salpetersaure Filtrat wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wodurch Blei und Kalk als Karbonate gefällt werden, während Schwefelsäure und Chromsäure als Alkalisalze in Lösung bleiben; zur vollständigen Oxydation fügt man noch etwas Bromwasser hinzu, erwärmt auf einem mässig kochenden Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht, und filtrirt die zurückbleibenden Oxyde von dem in Lösung befindlichen Natriumchromat und Natriumsulfat ab.

Die Bestimmung des Chroms erfolgt als Chromoxyd (s. Classen, Handbuch der quantitativen Analyse), indem man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, um das noch vorhandene Brom vollständig auszutreiben. (Ein Theil des Broms wird vom überschüssigen Natriumkarbonat zurückgehalten und erst nach dem Ansäuern wieder freigemacht; es ist daher unbedingt nöthig, erst zur Trockne zu dampfen, bevor man zur Reduktion schreitet). Den so erhaltenen Rückstand löst man in etwa 30 ccm Wasser auf, giebt noch einige Tropfen Salzsäure, schliesslich 5 ccm Alkohol hinzu, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Nachdem die Reduktion beendet, d. h. nachdem die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht, fügt man Ammoniak im Ueberschuss zu und erwärmt noch 10 — 15 Minuten auf dem Wasserbade; es empfiehlt sich, in der Regel auch noch etwas Wasser hinzuzufügen, da durch das wegen der Reduktion nöthige längere Erwärmen die Flüssigkeit leicht zu koncentrirt wird. Der Niederschlag entsteht nicht sofort, sondern erfolgt erst, wenigstens deutlich wahrnehmbar, nach einiger Zeit. Derselbe wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglüht und gewogen. Aus der erhaltenen Menge Cr_2O_3 wird der Gehalt an CrO_3 berechnet.

Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und alsdann die etwa vorhandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und in bekannter Weise weiter bestimmt.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Karbonate von Kalk und Blei bezw. Bleisuperoxyd werden in Salzsäure unter Chlorentwicklung gelöst und Blei und Kalk nach den bekannten analytischen Methoden ermittelt. Die Fällung von Blei mit Schwefelwasserstoff muss entweder in ganz schwach salzsaurer oder noch besser in essigsaurer Lösung vorgenommen werden, da sonst leicht nicht alles Blei gefällt wird; auch empfiehlt es sich nicht, das Blei als Sulfid, sondern als Sulfat zu wägen. Auf diese Weise kann in dem Filtrat vom Bleisulfat auch auf Zink geprüft werden, das in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ebenfalls gefällt worden ist.

Man kann das Fällen mit Schwefelwasserstoff auch vollständig umgehen, vorausgesetzt, dass die Lösung kein Zink neben Kalk enthält und genügend Brom hinzugesetzt war, so dass alles Bleikarbonat in Bleisuperoxyd übergeführt worden ist.

Man behandelt dann den schwarzen Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, worin Kalk leicht löslich, Bleisuperoxyd aber vollständig unlöslich ist, und bestimmt das unlösliche Bleisuperoxyd als Bleisulfat durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen der salzsauren Lösung mit Schwefelsäure, oder aber titrimetrisch, indem man das Filter mit dem Bleisuperoxyd in eine Porzellanschale legt, mit verdünnter Salpetersäure (etwa 10 ccm) übergiesst und nun 20 ccm $^1/_5$ N.-Oxalsäure hinzufügt und zum Sieden erhitzt. Die nicht verbrauchte Oxalsäure wird mit $^1/_5$ N.-Chamäleonlösung zurücktitrirt. 1 ccm $^1/_5$-N.-Lösung entspricht = 20,7 mg Blei resp. 22,3 mg Bleioxyd.

Nach M. Willenz[1]) wird zur vollständigen Analyse der Chromfarben 1 g der feingepulverten Waare bei gelinder Wärme mit 100 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 20) behandelt, die klare Flüssigkeit filtrirt, der möglichst im Becherglas zu belassende Niederschlag sowie das Filter mit warmem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrat, in welches Calciumkarbonat und Calciumsulfat übergegangen, bestimmt man Calcium und Schwefelsäure. Der Rückstand wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ccm Ammoniumacetatlösung (spec. Gewicht 1,04) digerirt. Dieselbe soll neutral oder schwach alkalisch sein. Man dekantirt und wäscht mit warmem Wasser wie vorher; in Lösung geht Bleisulfat, zu dessen Bestimmung die Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand nach Verjagung von Ammoniak und Essigsäure mit Schwefelsäure geglüht wird. Das bei der Behandlung mit Ammoniumacetat Unlösliche kann Bleichromat, Baryumsulfat und Thonerde enthalten. Man suspendirt in 50 ccm Wasser, fügt 25 ccm Kalilauge (112 g KOH in 1 l) zu und kocht etwa 10 Minuten; Thon-

[1]) Bull. Assoc. **1898**, 163; Fischer, Jahresber. **1898**, 417.

erde und Baryumsulfat bleiben unverändert und können durch die gewöhnlichen Verfahren getrennt werden; in Lösung geht Bleichromat unter Bildung von Kaliumchromat und Kaliumplumbat.

c) Chromorange (und Chromroth). Hier handelt es sich — abgesehen von den mit dem Chromgelb gemeinsamen Prüfungen — noch um die Bestimmung des basischen Bleioxydes. Eine feingepulverte Probe wird mit Essigsäure behandelt, wodurch nur das basische Bleioxyd gelöst wird. Das zurückbleibende neutrale Bleichromat wird nach dem Trocknen gewogen und die Menge des basischen Bleioxydes aus der Differenz gefunden.

2. Kasseler Gelb. Basisches Chlorblei, von wechselnder Zusammensetzung, häufig der Formel $Pb\,Cl_2 + 7\,Pb\,O$ entsprechend. 10 Th. Mennige und 1 Th. Salmiak werden bis zum Schmelzen erhitzt, wobei sich auf dem Boden des Tiegels metallisches Blei abscheidet, während darüber sich das gelbe Bleioxyd-Chlorblei befindet. Für die Emailmalerei bereitet man sich ein thonerdehaltiges Kasseler Gelb, indem man gleiche Theile Bleiweiss, Salmiak und Alaun in einem Schmelztiegel erhitzt. Das Kasseler Gelb ist sehr durch das Chromgelb verdrängt.

Das (häufig wechselnde) Verhältniss des Chlorbleis zum Oxyd bestimmt man, indem man die Farbe unter Vermeidung von Chlorentwicklung in verdünnter Salpetersäure und sehr viel warmem Wasser löst, mit Silberlösung fällt und aus dem Chlorsilber das vorhandene Chlorblei berechnet. Montpelliergelb, Turner's Patentgelb sind ebenfalls basische Bleichloride.

III. Grüne Farben.

1. Kupferfarben. a) Schweinfurter Grün (Neuwieder, Wiener-, Mitis-, Kirchberger-, Kaiser-, Papageigrün etc.). Eine Doppelverbindung von neutralem essigsauren Kupfer mit arsenigsaurem Kupfer von der Formel $Cu\,(C_2H_3O_2)_2 . 3\,Cu\,As_2O_4$. Annähernd gleiche Theile arseniger Säure und neutralen Grünspans werden jeder für sich in Wasser gelöst und die siedend heissen koncentrirten Lösungen in einen Fällungsbottich fliessen gelassen; der sich bildende anfänglich olivengrüne Niederschlag wird nach einigen Stunden intensiv grün, oder man mischt siedende Lösungen von Kupfervitriol und arsenigsaurem Natron, setzt etwas Essigsäure zu und lässt dann stehen.

Der Glanz und das Feuer der Farbe wird um so grösser, je grössere Krystalle gebildet werden. Je reicher der Grünspan an Essigsäure ist, ein desto schöneres Grün erhält man. Der deutsche Grün-

span, welcher in Kugeln vorkommt, steht nach Mierzinski[1]) dem französischen in Säcken nach, und unter den letzteren ist die grüne Sorte von Grenoble der blauen von Montpellier vorzuziehen, nicht nur wegen des grösseren Gehaltes an Essigsäure, sondern auch wegen der Reinheit und Anwesenheit von Traubenkernen.

Das Schweinfurter Grün wird häufig noch mit Gyps, Schwerspath, schwefelsaurem Blei, Chromgelb etc. getönt; derartige Mischungen führen dann jene Namen, wie Neuwiedergrün, Kaisergrün etc. etc. Reines Schweinfurter Grün löst sich vollständig in Aetzammoniak und Säuren. Beim Erhitzen in einer Probirröhre entwickelt es den Kakodylgeruch. Je heller die Farbe des Schweinfurter Grüns, desto mehr Arsen enthält es.

Mineralische Beimengungen werden wie folgt nachgewiesen[2]). Aufbrausen beim Lösen in Säure weist auf kohlensaures Kupferoxyd hin. Ein hierbei verbleibender unlöslicher Rückstand kann Thon, Schwerspath und Gyps enthalten. Wird die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so kann ein entstehender Niederschlag Thonerde, Kalk und Magnesia enthalten. Zum Nachweis von Chromgelb[3]) löst man in Salzsäure (wobei oft schon ein weisser, durch viel Wasser verschwindender Niederschlag erfolgt), verdünnt mit Wasser, setzt Schwefelsäure zu, filtrirt vom schwefelsauren Bleioxyd ab, kocht das Filtrat unter Zusatz von Weingeist und versetzt alsdann mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Chromoxydhydrat gefällt wird.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes löst man das Schweinfurter Grün in Salzsäure, versetzt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, filtrirt vom etwa gebildeten Niederschlag (Thonerde, Kalk, Magnesia) ab und fällt im kochenden Filtrat das Kupferoxyd mit Natronlauge.

Beachtung verdient auch die mikroskopische Prüfung des Grüns. Zur Untersuchung verwendet man das Grün am besten, indem man es mit einem Tropfen Glycerin auf dem Objektträger, ohne zu reiben, mischt und ein Deckglas auflegt (Vergrösserung bei dunkleren Grünen etwa 200, bei helleren 400—500). Sehr leicht lassen sich durch mikroskopische Prüfung Schwerspath und Leichtspath (natürlich vorkommender, gemahlener Gyps) erkennen. Das Vorkommen von Arsenik-Oktaëdern (Fig. 140) zeigt an, dass man es mit einem (nach der Grünspan-Methode bereiteten) Grünspan-Grün zu thun hat (vgl. Z. angew. Ch. 1888, 47).

---

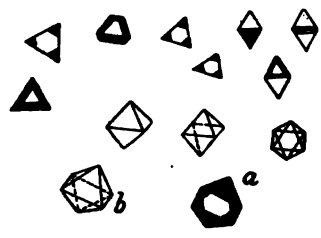
[1]) Die Erd-, Mineral- und Lackfarben **1881**, 282.

[2]) Siehe auch: Thomas B. Stillmann, Chem. News **1899**, 251 und 261.

[3]) Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen **1889**, 352.

b) Casselmann's Grün. Nach dem Schweinfurter Grün entschieden die schönste aller Kupferfarben. Eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol wird mit einer siedenden Lösung von essigsaurem Alkali vermischt. Der Niederschlag ist ein basisches Kupferoxydsalz von der Formel $CuSO_4 . 3\,Cu(OH)_2 . 4\,H_2O$ und giebt getrocknet und gerieben eine hellgrüne Farbe von ausserordentlichem Feuer.

Fig. 140.



c) Braunschweiger Grün. Basisch kohlensaures Kupferoxyd, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$. Kupfervitriol oder (durch Zersetzen von diesem mit Kochsalz erhaltenes) Kupferchlorid wird mit kohlensaurem Alkali gefällt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Erhöhung des Farbentones mit grösseren Mengen von Wasser behandelt und mit Permanentweiss, Schwerspath, Zinkweiss, Gyps, Schweinfurter Grün getönt.

d) Scheele's Grün (Mineralgrün), eine grasgrüne, selten mehr angewendete Verbindung von arsensaurem Kupfer mit Kupferhydroxyd, von der Formel $Cu_2As_2O_6 . 2\,H_2O$.

2. Kobaltgrün (Rinman'sches Grün, Zinkgrün, Sächsisch Grün). Die dem Kobaltultramarin (S. 769) entsprechende grüne Verbindung, in welcher die Thonerde durch Zinkoxyd ersetzt ist. Ein Gemenge von Zinkvitriol- und Kobaltoxydul-Lösung wird mit Soda gefällt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag geglüht. Oder man mischt Chlorroseokobaltiak ($CO_2Cl_6 + 10\,NH_3$) mit Zinkweiss und erhitzt das Gemisch bei schwacher Rothglut, solange noch Chlorzinkdämpfe entweichen. Mittlere procentige Zusammensetzung 88 Th. Zinkoxyd und 12 Th. Kobaltoxydul.

3. Chromfarben. a) Mischungen von Chromgelb mit blauen Farben. Von letzteren werden am häufigsten Berliner Blau, aber auch Ultramarin und Kupferfarben angewendet. Man übergiesst mit kalter Salzsäure. Bleibt das Chromgrün unverändert, so enthält es Berliner Blau; wird es schwarz, so besteht die blaue Farbe aus Ultramarin; scheidet sich gelbes Bleichromat über der grün gefärbten Lösung ab, so weist dies auf eine blaue Kupferfarbe hin. Das aus Chromgelb und Berliner Blau erhaltene Chromgrün färbt sich beim Uebergiessen mit Kalilauge in der Kälte schon gelb oder roth und beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol blau.

b) Guignet's Grün. $Cr_2O_3 + 2\,H_2O$. Kann dargestellt werden, indem man ein Gemenge von Kaliumbichromat und krystallisirter Borsäure vorsichtig bei Rothglühhitze kalcinirt. Das gebildete grüne bor-

saure Chromoxyd-Kali zersetzt sich mit Wasser unter gleichzeitiger Aenderung der Farbennüance und beträchtlicher Auflockerung in sich lösende Borsäure und borsaures Kali, während Chromoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. Dasselbe hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, in kochender Salzsäure so gut wie unlöslich zu sein.

c) Chromhydrat (Smaragd-, Mittler-, Schnitzer-, Pannetier's-, Arnaudon's-, Matthieu-Plessy's-Grün) von der Formel $2\,Cr_2O_3 . 3\,H_2O$ (oft in Verbindung mit Borsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure). Kommt als Ersatz des Schweinfurter Grüns in den Handel.

Auch d) das wasserfreie Chromoxyd wird vielfach (in der Buntglasfabrikation, Porzellan- und Glasmalerei und gleich dem Kobaltultramarin als auf photographischem Wege nicht reproducirbare Druckfarbe für Banknoten) angewendet.

IV. Rothe Farben.

1. Eisenfarben. a) Caput mortuum (Kolkothar, Englischroth, Polirroth). Als Nebenprodukt bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure gewonnen, aber auch direkt dargestellt durch Kalciniren von Eisensulfat oder aus dem Alaunschlamm. Das bei der Fabrikation von Oleum gewonnene Caput mortuum wird, nachdem es aus den Thonretorten gezogen, mit wechselnden Mengen Kochsalz bei verschiedenen Temperaturen geglüht, wodurch die Nüancen gelb, braun, violett etc. erhalten werden. Indem man diese Nüancen wieder mit neuem Caput mortuum vermischt, erhält man die zahlreichen (weit über 20) Farbennüancen, in welchen das Caput mortuum im Handel sich findet.

Es ist eine sehr billige, dauerhafte Farbe von enormer Deckkraft. Ihr Uebelstand ist der Gehalt an freier Schwefelsäure.

Sammetroth ist ein rothbraunes Pulver, das aus Eisenoxyd besteht welches durch ein Gemenge von spritlöslichem Rosanilinblau und etwas Fuchsin gefärbt ist[1]). Ueber den Nachweis der letzteren siehe organische Farbstoffe.

b) Eisenmennige. Ein Gemisch aus 75 Th. gepulvertem Blutstein (Varietät des Rotheisensteins) und 25 Th. geschlämmtem rothen Bolus (eisenoxydhaltigem Thon). Ein gleichbenanntes Produkt wird auch durch Rösten und Mahlen von Pyritrückständen erhalten. Diese neuere Farbe wird vielfach, namentlich als erster Anstrich auf Eisen, Holz und Töpferwaaren angewendet. Sie hat vor Kolkothar den Vorzug, keine freie Säure zu enthalten und das damit bestrichene Eisen völlig vor Rost zu schützen. Vor Mennige hat sie den Vorzug, halb so billig und nicht giftig zu sein.

[1]) Dingler's Journ. **1898**, **79**, Bd. 308, S. 155.

Der Werth der Eisenmennige richtet sich nach dem Gehalt an Eisenoxyd und nach dem Brenngrade. Mit dem Steigen des letzteren wächst der Gehalt an Eisenoxyd, ohne dass dessen Löslichkeit in Salzsäure abnimmt. Gleichzeitig steigt auch das spec. Gewicht der Mennige. Bei Abwesenheit schwerer Verfälschungsmittel, die durch eine qualitative Prüfung leicht erkannt werden können, giebt daher das spec. Gewicht einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung des Brenngrades. Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und des Preises würde am besten den Bedürfnissen der Praxis entsprechen ein Material mit dem spec. Gewicht 4,2. Mit dem spec. Gewicht wächst die Säure- bezw. Wetterbeständigkeit, die durch Kochproben mit verdünnten Säuren bestimmt werden kann. Eine feinere Vertheilung des Materials, wodurch die Deckkraft einer Anstrichmasse vermehrt wird, ruft keine Verringerung der Säurebeständigkeit hervor. Letztere ist lediglich abhängig vom Grade der Hitze bei der Fabrikation [1]).

2. Mennige. Dargestellt durch Erhitzen von Bleiglätte in einem Flammenofen bei Luftzutritt oder durch Erhitzen von schwefelsaurem Blei mit Natronsalpeter und Soda und Auslaugen der Masse mit Wasser, wobei Mennige zurückbleibt, während schwefelsaures und salpetrigsaures Natron gelöst werden. Die sogen. Orange-Mennige, welche lockerer als die gewöhnliche Mennige ist und eine weit lebhaftere Farbe hat, wird durch Rösten von reinem Bleiweiss bei oxydirender Flamme und einer kaum zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur dargestellt.

a) *Prüfung der Bleiglätte* [2]). Dieselbe ist unreines Bleioxyd, während das Massikot reines Bleioxyd sein soll. Beide Produkte sollen sich ganz in Salpetersäure auflösen, aus der salpetersauren Lösung soll Schwefelsäure alles ausfällen, so dass beim Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand bleiben soll. Zum Nachweis von Kalksalzen löst man in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Ueberschusses, verdünnt die Lösung mit Wasser und leitet in dieselbe Schwefelwasserstoffgas ein, bis dieselbe stark darnach riecht. Nach dem Filtriren darf durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak kein Niederschlag entstehen. Entweichende Kohlensäure beim Uebergiessen mit Säure weist auf kohlensauren Kalk oder kohlensaures Bleioxyd hin. Letzteres ist vorhanden, falls im vorhergehenden Versuche kein Kalk gefunden

---

[1]) H. Baucke, Z. anal. **1898**, 668; Fischer, Jahresber. **1898**, 418.

[2]) Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der tech.-chem. Untersuchungen, 6. Aufl. S. 355.

wurde. Die Kohlensäure bestimmt man in einem Kohlensäureapparat. Erdige Theile, Ziegelmehl, Röthel, rother Ocker sind entweder unlöslich in Salpetersäure oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure; das Nämliche gilt für Eisenoxyd, das manchmal in der Glätte getroffen wird. Zinnsäure bleibt in dem in Salpetersäure ungelösten Theil, ist jedoch selten in namhafter Menge in der Glätte enthalten. Kupfer weist man durch Digestion einer kleinen Probe mit Aetzammoniak nach, dies wird bei nur einigermaassen beträchtlichem Kupfergehalt bläulich. Glätte und Mennige, welche für die Glasfabrikation verwendet werden, müssen durchaus frei von Kupferoxyd und Eisenoxyd sein (siehe den genauen Nachweis derselben im Abschnitte „Glas“).

Nach Salzer[1]) kommt zuweilen salpetrige Säure und Gyps in der Bleiglätte vor.

b) *Prüfung der Mennige.* Dieselbe ist zwar reiner als Bleiglätte, kann aber doch alle bei dieser angeführten Verunreinigungen haben, auf welche genau wie bei Bleiglätte geprüft wird.

Die Mennige ist ein scharlachrothes, beim Erhitzen violett und schwarz werdendes Pulver, löslich in Eisessig und unter Kohlensäureentwickelung in einem Gemisch von Salpetersäure mit Oxalsäure oder Zuckerlösung, wobei Verfälschungen, wie Ziegelmehl, Eisenoxyd u. s. w. zurückbleiben, sowie ferner nach Opificius[2]) leicht löslich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und etwas metallischem Kupfer. Salpetersäure, wässrige Essigsäure bilden Bleisalze unter Abscheidung von Superoxyd. Wenig koncentrirte Salzsäure wirkt ebenso; koncentrirte überschüssige Salzsäure liefert Bleichlorid und Chlor. Koncentrirte Schwefelsäure zersetzt sie unter Sauerstoffentwickelung und Bildung von Bleisulfat. Natronlauge ist ohne Einwirkung.

Nach Frühling[3]) soll der beim Behandeln der Mennige mit verdünnter Salpetersäure und einer Lösung von Zucker verbleibende unlösliche Rückstand nicht mehr als 1 % betragen, wenn die Mennige für pharmaceutische Zwecke (Pflaster) verwendet werden soll; er kann dagegen unbedenklich bis 10 % steigen, wenn es sich um eine Verwendung der Mennige zur Herstellung von Oelfarben, Metallanstrichen, Dichtungen für Dampfröhren u. dgl. handelt. Ein noch wesentlich höherer unlöslicher Rückstand beeinträchtigt aber die Bindefähigkeit der Mennige und ihre Deckkraft als Farbe.

Maassanalytisch bestimmt man den Werth der Mennige (Gehalt

[1]) Pharm. Centr. **29**, 645; Z. anal. Ch. **1889**, 734.
[2]) Chem. Z. **1888**, 477.
[3]) Z. angew. Ch. **1889**, 68.

an Superoxyd) nach A. Lux. Die Mennige wird in einer Porzellanschale mit nicht zu wenig verdünnter Salpetersäure erhitzt, bis das Bleioxyd gelöst ist. Hierauf setzt man 50 ccm einer $^1/_5$-Normaloxalsäure hinzu und titrirt in der siedenden Flüssigkeit den Ueberschuss von Oxalsäure mit Chamäleonlösung zurück. In derselben Flüssigkeit kann man den Gesammtbleigehalt durch Neutralisiren mit Ammoniak, Zusatz von essigsaurem Ammoniak und Titriren mit Chromatlösung bestimmen, oder man löst die geglühte Mennige in Salpetersäure und fällt das Blei durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol.

Glüht man Mennige im bedeckten Tiegel, so verlieren gute Sorten 2,4—2,6 % Sauerstoff, schlechtere weniger bis herab zu 1,3 %. Eine Werthbestimmung der Mennige kann auch mittels der Bunsen'schen Chlormethode erfolgen, indem man etwa $^1/_2$ g mit Salzsäure destillirt und das ausgeschiedene Jod titrimetrisch ermittelt (siehe aber die Bemerkung im Folgenden).

Eine sehr einfache, elegante und genaue Methode zur Bestimmung des rothen Bleioxydes, Pb_3O_4, in der Mennige ist diejenige von Topf[1]), welche wieder eine Modifikation des Verfahrens von Diehl[2]) ist. Etwa 5 g Substanz werden mit ca. 12 g Jodkalium, Essigsäure[3]) und ca. 100—120 g essigsaurem Natron[4]) versetzt, die (ohne Mitwirkung von Wärme rasch erhaltene) Lösung auf 250 oder 500 ccm gebracht und mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod zurücktitrirt. Es ist ein besonderer Vortheil dieser Methode, dass ein Gehalt an Salpetersäure, bezw. salpetersauren Salzen, wie er namentlich bei aus Mennige dargestelltem Bleisuperoxyd vorkommen kann, ohne Einfluss ist, während die Bunsen'sche Methode der Destillation (s. o.) Differenzen von 2—5 % Bleisuperoxyd in diesem Falle geben kann.

H. Forestier[5]) bestimmt den Gehalt der Mennige an Unreinigkeiten folgendermaassen. 10 g Mennige werden in einem Kolben mit 10 g in 50—60 ccm siedenden Wassers gelöster Saccharose und 10 ccm Salpetersäure von 36° Bé. bis zum vollständigen Verschwinden der rothen Farbe geschüttelt und durch ein tarirtes Filter filtrirt; ist die Menge an Verunreinigungen bedeutend, so muss obiges Gemisch $^1/_4$ Stunde erhitzt werden.

[1]) Z. anal. Ch. **1887**, 296.

[2]) Dingl. **246**, 196.

[3]) Es darf nicht stärkere als 50%ige Essigsäure verwendet werden.

[4]) Dasselbe löst das gebildete Jodmetall, hier Jodblei, auf. Wegen der bedeutenden Abkühlung der Flüssigkeit beim Lösen dieser reichlichen Menge von essigsaurem Natron taucht man den Kolben einige Male in warmes Wasser.

[5]) Z. f. angew. Ch. **1898**, 176.

Zur Bestimmung des Pb_3O_4 schlägt derselbe Essigsäure vor:

$$Pb_3O_4 + 4\,C_2H_4O_2 = Pb\,O_2 + 2\,Pb\,(C_2H_3O_2)_2 + 2\,H_2O.$$

1 g Mennige wird mit 10 ccm Essigsäure von 10° u. 20 ccm destillirtem Wasser auf dem Wasserbade während ½ Stunde erwärmt. Das ausgeschiedene Bleisuperoxyd wird durch direkte Wägung oder Titration bestimmt.

Es kommen im Handel auch Erzeugnisse vor, welche ihre meist feurige Färbung auf künstlichem Wege, in der Regel durch Färben mit Eosin- oder Azofarben oder durch Niederschlagen solcher auf die Mineralfarbe, erhalten haben.

„Carminette gelb“[1]), ein schweres, feurigrothes Pulver, giebt, mit destillirtem Wasser erwärmt, eine rosafarbene Lösung mit schön grüner Fluorescenz, während der grösste Theil in Wasser unlöslich bleibt, und besteht aus Mennige, welche durch „Eosin gelblich“ gefärbt ist.

„Carminette blau“ ist dem vorigen ähnlich und besteht aus einer um eine Nüance dunkler (wie die vorige Sorte) gefärbten Mennige, welche mit einem blaustichigen Eosin gefärbt ist.

Aehnlich beschaffen sind die als „Carminette blauroth, röthlichgelb, feurigroth, feurigdunkel“ bezeichneten Produkte.

„Zinnoberimitation“ oder „Zinnoberersatz bläulich und gelblich“ bestehen ebenfalls aus Mennige, die mit Rose bengale bezw. einer Mischung dieses Farbstoffes mit etwas Cochenillescharlach 2 R gefärbt sind.

Granatroth[1]), ein feurigrothes, schweres Pulver, ist mit Coccin gefärbte Mennige, während eine andere Sorte aus Orangemennige, die mit Poncean 2 R und 3 R gefärbt ist, besteht.

Zur Untersuchung behufs Abscheidung und Isolirung der künstlichen Farbstoffe behandelt man die Produkte kalt und warm mit destillirtem Wasser und Alkohol von 70%. Entsteht mit Wasser eine gefärbte Flüssigkeit, so dampft man diese auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt und falls etwas in Lösung geht, der Alkohol abdestillirt. Die gewonnenen Trockenrückstände werden nun den üblichen Reaktionen unterworfen (s. organische Farbstoffe). Namentlich prüft man mit Tannin-Reaktiv, mit koncentrirter Schwefelsäure, mit Reduktionsmitteln u. s. w.

3. Zinnober. Diese schönste hochrothe Mineralfarbe kommt im Handel entweder in ganzen, selten verunreinigten Stücken oder als pulverförmige Masse vor. Er wird entweder durch Sublimation oder (weit häufiger) auf nassem Wege erhalten. Am Lichte wird der Zinnober mit der Zeit dunkel, zuletzt schwarz; es ist nicht gewiss, ob diese Umänderung einem Uebergang der krystallinischen Modifikation in die

[1]) M. Bottler, Dingler's Journ. **79**, Bd. 308, S. 153, **1898**.

amorphe oder einer Zersetzung des Sulfids in Sulfür und Schwefel zuzuschreiben ist. Bei manchen Sorten Zinnober tritt diese Farbenänderung schon nach Wochen, bei anderen erst nach Jahren ein. Die Grösse der Krystalle bedingt die verschiedenen Nüancen in der Farbe. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober (Vermillon) besitzt mehr Feuer in der Farbe als der sublimirte, welchem wieder mehr chemische Beständigkeit zukommt.

Der Zinnober ist löslich in Königswasser und besonders leicht in Bromsalzsäure. Beim Erhitzen geht seine Farbe der Reihe nach ins Bläuliche, Braune und Schwarze über, worauf er mit blauer Flamme verbrennt und sich gänzlich verflüchtigt. Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, Chromroth bleiben hierbei zurück, während Drachenblut sich durch brenzlichen Geruch und dadurch zu erkennen giebt, dass der Zinnober mit Weingeist erwärmt eine rothe Lösung giebt. Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober kann metallisches Quecksilber oder (in Folge der vorgenommenen Entfernung desselben mit verdünnter Salpetersäure) salpetersaures Quecksilber enthalten. Der Gehalt an ersterem begünstigt die oben erwähnte missliche Farbenänderung am Lichte. Zur Erkennung desselben erwärmt man eine Probe mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein. Eine beim Uebergiessen mit kalter Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung eintretende dunklere Färbung weist salpetersaures Quecksilberoxyd nach. Freier Schwefel hinterlässt einen schwarzen Fleck, wenn man eine Probe auf Messingblech befeuchtet. Zum Nachweis von Schwefelarsen kocht man mit Natronlauge, säuert schwach mit Salpetersäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. (Gelber, in Schwefelammonium löslicher Niederschlag.) Salmiak erkennt man, indem man den Zinnober mit warmem Wasser behandelt und die wässerige Lösung in bekannter Weise auf Ammoniaksalz prüft.

Unter Zinnoberroth kommt auch eine Farbe in den Handel, die aus Zinnober besteht, welcher mit Methyleosin gefärbt ist[1]). (Nachweis des letztern siehe im 3. Bande organische Farbstoffe.)

Carminzinnober besteht aus Zinnober mit etwas feinem Englischroth (wahrscheinlich erzeugt durch Glühen von oxalsaurem Eisen[1])).

4. Antimonzinnober (nach Einigen eine Modifikation des Sesquisulfides, Sb_2S_3, nach Anderen Antimonoxysulfuret, $Sb_6S_6O_3$) wird durch Einwirkung von Natrium- oder Calciumthiosulfat auf Antimonchlorür und Wasser bei Siedehitze dargestellt. Karminrothes, zartes, licht- und luftbeständiges Pulver von sammetähnlicher Beschaffenheit, welches als

[1]) Dingler's Journ. **1898, 79**, Bd. 308, S. 154.

Oelfarbe vielleicht das reinste Roth (ohne Nüancen in Orange, Rosa oder Karmoisin, dagegen mit schwachem Stich ins Bräunliche) liefert. Kaustische Alkalien und Kalk zerstören die Farbe, auch als Wasserfarbe zeigt sie nur wenig Glanz.

V. Braune Farben.

1. Umbra (Umbraun, Kölnische Erde, Sicilianische Umbra, Kesselbraun). Eine sehr gute, aus stark eisenockerhaltiger, leicht abfärbender Braunkohle bestehende Farbe, welche ungebrannt oder gebrannt als Maler- und Anstrichfarbe Verwendung findet. Ungebrannt enthält sie bituminöse Stoffe.

2. Türkische Umbra. Eine aus verwitterten Eisenerzen entstandene ockerähnliche, geschlämmt hellbräunliche, gebrannt rothbraune bis dunkelbraune Masse. Wird in den Eisensteingruben in Thüringen gefunden. Dient zum Färben des Schnupftabaks und Handschuhleders, auch als Malerfarbe, steht aber an Güte der eigentlichen Umbra nach.

3. Kasseler Braun. Ist eine gepulverte und geschlämmte Braunkohle, welche als Oel- und Wasserfarbe angewendet wird, aber bei Weitem nicht die Deckkraft von Umbra hat.

VI. Schwarze Farben.

Wir haben hier nur den Graphit zu besprechen. Der amorphe Graphit wird als Farbe, der blätterige, welcher vermöge seiner Struktur hoher Temperatur besser widersteht, zur Schmelztiegelfabrikation verwendet. Letzterer hat ein grösseres specifisches Gewicht als der amorphe. Dasselbe kann je nach der Varietät zwischen 2,1 und 2,5 betragen.

Der Graphit ist als Kohlenstoff gemischt mit eisenhaltigem Sand anzusehen. Seine Werthbestimmung geschieht nach H. Schwarz[1]) dadurch, dass man eine abgewogene Menge mit überschüssigem Bleioxyd in einem Schmelztiegel mischt, diesen gut bedeckt und zum Schmelzen des Bleioxydes erhitzt. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht des am Boden sich findenden Bleiregulus und rechnet auf 207 Th. Blei 6 Th. reinen Graphit (oder 34,5 Th. auf 1 Th. Kohlenstoff). Diese Methode ist sehr genau.

---

[1]) Polyt. Centrbl. **1868**, 1448.

Nach Wittstein wird die Untersuchung des Graphits wie folgt ausgeführt. 1 g fein gepulverter Graphit wird bis zur schwachen Rothglut erhitzt und der Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht. Die getrocknete Substanz wird alsdann mit 3 g eines Gemenges von gleichen Aequivalenten kohlensauren Natrons und kohlensauren Kalis innig verrieben und das Ganze in einen Tiegel geschüttet. Hierauf legt man auf die Oberfläche der Mischung 1 g Kalihydrat (oder Natronhydrat) und erhitzt langsam bis zum Glühen. Die Masse kommt dabei ins Schmelzen, bläht sich auf und bildet oben eine Kruste, welche von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrahte hinuntergestossen werden muss. Nach halbstündigem Schmelzen lässt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erwärmt den Brei $^1/_4$ Stunde lang fast bis zum Kochen, filtrirt, wäscht gut aus und stellt die gesammte Flüssigkeit bei Seite. Der mit Wasser ausgelaugte Filterinhalt wird getrocknet, in ein Kölbchen gethan, die Filterasche hinzugefügt und etwa 3 g Salzsäure von 1,18 spec. Gew. eingegossen. Nach einigen Minuten bemerkt man eine schwache Gelatinirung des Kolbeninhaltes, herrührend von der Zersetzung des noch gegenwärtigen kleinen Rückstandes von Alkalisilikat. Fügt man noch ein wenig mehr Salzsäure hinzu, so verschwindet die Gallerte wieder und die Kieselsäure bleibt dann gelöst. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und hat jetzt den reinen Kohlenstoff im Filter, welcher nach dem Trocknen und schwachen Glühen gewogen wird. Das saure Filtrat vereinigt man mit dem oben erhaltenen alkalischen, setzt noch Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu, verdampft zur Trockene und bestimmt Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd in bekannter Weise.

VII. Weisse Farben.

1. Bleiweiss. In reinem Zustande blendend weiss, geruch- und geschmacklos, von der Zusammensetzung $2\,Pb\,CO_3 + Pb\,(OH)_2$. Käufliches Bleiweiss enthält im Durchschnitte 1—$2^1/_2$ % Wasser, $83^1/_2$—87 % Bleioxyd und 11—16 % Kohlensäure. Es wird nach der holländischen, deutschen oder (meist) nach der französischen Methode dargestellt. Bei ersterer werden spiralförmig gewundene Bleibleche und Essig enthaltende Töpfe in Pferdedünger eingesetzt. Der Essig wird durch die Wärme des Düngers verdampft und bildet im Verein mit der aus letzterem entwickelten Kohlensäure und dem Sauerstoff der Luft bei der Einwirkung auf das Blei Bleiweiss. Dieses holländische Bleiweiss zeigt zuweilen eine eigenthümliche Rothfärbung, welche durch eine dem Bleisuboxyd sehr nahestehende Verbindung verursacht wird und eine Folge fehler-

hafter Darstellung (Mangel an Kohlensäure, ungenügend lange Einwirkung der Essigsäure auf das Blei) ist. Die färbenden Suboxyde verschwinden übrigens beim Auswaschprocess. Nach dem deutschen (Kammer-) Verfahren hängt man in Kammern auf Latten dachförmig gebogene Bleiplatten auf und leitet Luft, Kohlensäure, Wasser- und Essigdämpfe ein. Bei dem französischen Verfahren wird Bleiglätte in Essigsäure gelöst, das gebildete neutrale Bleiacetat durch Behandeln mit Bleiglätte in basisches verwandelt und aus letzterem durch Einleiten von Kohlensäure unter Regeneration von neutralem Acetat Bleiweiss ausgefällt, welches ausgewaschen, auf mit Leinwandsäcken belegten Horden abtropfen gelassen, gepresst und getrocknet wird.

Die Darstellung des neutralen Bleiacetats nach dem französischen Verfahren erfolgt durch Einleiten von Essigdämpfen in eine Batterie von Fässern, welche etwa je vier durchlöcherte, mit einer Schicht von Bleiglätte bedeckte Siebböden haben. Die Essigdämpfe treten von unten in die Fässer. Zur Erkennung der erreichten Neutralität benutzt man nach Pfund[1]) eine einprocentige Lösung von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Lösung von krystallisirtem Bleizucker von durchaus beliebiger Koncentration und Temperatur mit etwa dem gleichen Raumtheile dieser Lösung, so bleibt das Gemisch vollkommen klar. Löst man aber in der Bleiflüssigkeit auch nur eine Spur von Bleiglätte, oder versetzt man sie mit einem Tropfen Bleiessig, so entsteht auf Zusatz der Sublimatlösung sofort eine bedeutende weisse Trübung oder Fällung. Nimmt man den Versuch in der Art vor, dass man die Sublimatlösung zu einer kleinen Probe der Lauge allmählich, etwa in Tropfen, zusetzt, so tritt eine beim Umschütteln bleibende Trübung um so eher ein, je weiter die betreffende Lauge vom Neutralisationspunkte entfernt ist. Eine warme Lauge, die sich bei Zusatz des ersten Tropfens trübt, ist noch stark alkalisch, weniger, wenn dies etwa auf den sechsten Tropfen geschieht. Bleibt sie klar, wenn man etwa $^1/_2$ Volumen der Lösung zugesetzt hat, so erleidet sie auch bei beliebigem weiterem Zusatz keine Trübung mehr, d. h. die Flüssigkeit enthält nur neutrales Acetat. Die Prüfung ist am zuverlässigsten, wenn man gleiche Raumtheile anwendet und die Sublimatlösung aus einer Bürette hinzufliessen lässt. Die Acetatlösung wird den Fässern mittels eines etwas über dem Boden angebrachten Rothgusshähnchens entnommen und zu der Prüfung etwa 1 ccm in ein Probirglas direkt filtrirt. Da bei dem französischen Verfahren gleichzeitig mit der Fällung des Bleiweisses durch Kohlensäure neutrales Acetat regenerirt wird, so hat man also nur ein einziges Mal nöthig, letzteres darzustellen.

---

[1]) Dingl. **216**, 336.

Je reiner das Blei ist, desto leichter wird es nach R. Hasenclever[1]) von Säuren angegriffen. Man wird deshalb zur Bereitung von Bleiweiss möglichst ein reines, weiches Blei anwenden. Ein Blei, welches etwa 0,003 % Zink, 0,003 % Eisen, 0,005 % Antimon, 0,0006—0,0008 % Silber und Spuren von Kupfer enthält, ist als ein zur Bleiweissfabrikation geeignetes zu bezeichnen. Wismuth macht insofern eine Ausnahme, als es nicht nur nicht schädlich ist, sondern die Oxydation des Bleies begünstigt und ein ausgezeichnetes Produkt von grosser Weisse und Deckkraft liefert. Der Wismuthgehalt von amerikanischem Weichblei beträgt etwa 0,75—1,00 %, der Silbergehalt ca. 0,0002 %. Lässt man bei dem holländischen Verfahren auf für die Bleiweissfabrikation zu hartes Blei die gewohnte Zeitdauer (d. h. in diesem Falle also zu kurz) die Essigdämpfe einwirken, so bilden sich die oben erwähnten rothen Suboxyde.

Schädlich für die Bleiweissfabrikation ist ein Gehalt des Bleies an Eisen und Kupfer. Zur kolorimetrischen Schätzung derselben löst Neujean[2]) 20 g Blei (bei sehr reinem 40 g, bei sehr unreinem 10 g) in verdünnter Salpetersäure, fällt das Blei durch Schwefelsäure, dekantirt oder filtrirt, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ab, versetzt die eine Hälfte derselben mit Rhodankalium, die andere mit überschüssigem Ammoniak und vergleicht die erhaltenen Färbungen mit in verschlossenen Röhren aufbewahrten „Normalfärbungen“ von bekanntem Gehalte an Eisen und Kupfer.

Man mengt dem Bleiweiss verschiedene Stoffe bei, theils um seine Farbe zu nüanciren, theils um es billiger zu machen. „Venetianerweiss“ enthält gleiche Theile Bleiweiss und Schwerspath oder Blanc fixe. „Hamburgerweiss“ besteht aus 1 Th. Bleiweiss und 2 Th. Schwerspath und „Holländerweiss“ aus 1 Th. Bleiweiss und 3 Th. Schwerspath; „Kremserweiss“ ist mit Gummiwasser vermengtes und in Täfelchen geformtes Bleiweiss. Perlweiss ist mit etwas Berliner Blau oder Indigo oder vielleicht auch blauen Theerfarben versetzt.

Es scheint, als ob die Deckkraft des Bleiweisses mit dem grösseren Gehalt an Hydroxyd zu- und mit dem wachsenden Gehalt an Bleikarbonat abnehme, so dass also eine Kohlensäurebestimmung im Bunsenschen Kohlensäureapparate einer Werthschätzung des Bleiweisses gleichkommt. Weise fand in

Bleiweiss bester Qualität (sogenannter Blume)	11,16 %	Kohlensäure
- zweiter Qualität (noch sehr gut)	11,68 -	-
- dritter Qualität, noch vollkommen brauchbar	12,28 -	-
Trommelrückstand, sehr schlechte Sorte	14,10 -	-
anormalen Produkten der Kammern, ganz unbrauchbar	16,15 -	-

[1]) Wagner's Jahresbericht **1872**, 239.

[2]) Chem. Centrbl. **1870**, 642.

Zur Kohlensäurebestimmung trocknet man eine fein zerriebene Probe bei 100° und wägt dann ab.

Das Bleiweiss wird versetzt oder gestreckt mit Schwerspath (Blanc fixe), schwefelsaurem Blei, Zinkweiss, Knochenasche, mit Witherit, Gyps, Kreide, Thon. Zum Nachweise solcher Beimengungen übergiesst man mit verdünnter Salpetersäure, der Rückstand kann die Sulfate von Baryum, Calcium und Blei und Thon enthalten, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. In der salpetersauren Lösung wird das Blei ausgefällt und im Filtrate Zink, phosphorsaurer Kalk (Knochenasche), Baryum, Calcium wie gewöhnlich nachgewiesen.

Die Ermittelung des (dem Gehalte an kohlensaurem Bleioxyd proportionalen) Glühverlustes dient zur Werthschätzung des Bleiweisses. Er wird bei unvermischten Sorten zwischen 13 und 16 % variiren und durchschnittlich 14,5 % betragen.

Einen Gehalt an Essigsäure findet man durch Uebergiessen mit Schwefelsäure und Zusatz einiger Tropfen Weingeist (Geruch nach Essigäther). Da das essigsaure Blei am wenigsten deckt, wird man nicht selten den Essigsäuregehalt bestimmen wollen. Man übergiesst hierzu nach Stahlschmidt[1]) etwa 100 g Bleiweiss allmählich mit verdünnter Schwefelsäure in einer tubulirten und mit bis in die Flüssigkeit reichendem Trichterrohr versehenen Retorte, welche mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. Nach Entweichen der Kohlensäure wird längere Zeit bis zum Kochen erhitzt und die übergehende Flüssigkeit, die keine übergespritzte Schwefelsäure enthalten darf, acidimetrisch geprüft.

Zur Ermittelung des Bleigehaltes löst Storer[2]) 2—3 g Bleiweiss in einem Becherglase in 100—150 ccm verdünnter Salzsäure bei 40—50° und bringt sofort ein blankes Stück reines Zink hinein. Dann wird auf ein glattes Filter dekantirt, in dem ein Stückchen metallisches Zink liegt. Der Rückstand im Becherglase (aus metallischem Blei bestehend) wird rasch mit heissem Wasser ausgewaschen und in einen Tiegel gebracht; das auf dem Filter gesammelte Blei spült man in eine Porzellanschale und vereinigt es nach Entfernung des Zinks mit dem Blei im Tiegel. Schliesslich trocknet man im Leuchtgasstrom.

Das nach der französischen Methode durch Fällung erhaltene, körnigkrystallinische, an Bleikarbonat reichere Bleiweiss deckt weniger als das nach dem holländischen Verfahren bereitete, dichtere. Von Tissandier untersuchte Sorten französisches Bleiweiss enthielten:

[1]) Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, 6. Aufl., I, 356.

[2]) Chem. N. 1870, 137.

	I.	II.	III.
Bleiweiss	85,25	73,17	44,33
Zinkweiss	—	2,12	5,30
Blanc fixe	10,12	19,50	40,25
Calciumkarbonat	4,63	—	10,12
Thon	—	5,21	—

Das Bleiweiss findet Anwendung als Maler- und Anstrichfarbe, zur Herstellung von Leinölfirniss und Kitt, zur Fabrikation von Mennige. Als ein Ersatzmittel desselben wurde von Pattinson das basische Chlorblei, $Pb\,Cl_2 . Pb\,(OH)_2$, empfohlen, welches zwar nicht ganz schneeweiss, sondern von etwas bräunlicher Nüance, aber von ausgezeichneter Deckkraft und daher namentlich für dunklere Farbenanstriche sehr zu empfehlen ist. Es wird durch Vermischen einer heissen Lösung von Chlorblei mit gesättigtem Kalkwasser dargestellt.

2. Zinkweiss wird seit Anfang dieses Jahrhunderts als Bleiweissurrogat angewendet. Die bei seinem Gebrauche anfänglich vorhandenen Uebelstände der geringeren Deckkraft und des langsameren Trocknens der Anstriche hat man durch Komprimiren der Farbe und Anwendung eines eigenthümlichen Sikkatives beseitigt. Zinkweiss hat vor Bleiweiss den Vorzug, an der Luft vollkommen beständig zu sein (sich nicht zu schwärzen). Man grundirt meist mit Bleiweissanstrich und giebt einen letzten Anstrich von Zinkweiss.

Das Zinkweiss ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. Dasselbe soll sich in Essigsäure leicht und völlig auflösen, und der in der Lösung durch Aetzkali bewirkte Niederschlag soll im Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen löslich sein. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf sich Zinkoxyd weder dunkel (Blei oder Eisen), noch gelblich (Kadmium)[1]) färben. Es muss bei Abschluss der Luft aufbewahrt werden, weil es sonst unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser körnig wird und an Deckkraft verliert. Derartig verändertes Zinkweiss kann durch einfaches Ausglühen regenerirt werden. Man prüft das Zinkweiss, da es oft absichtlich mit Wasser angefeuchtet wird, auf seinen Wassergehalt, welcher nicht mehr als 2—3 % betragen soll. Das Trocknen bei der Wasserbestimmung ist in sehr niederer Temperatur vorzunehmen.

Neben Zinkweiss wird zuweilen auch Zinkkarbonat als Anstrichfarbe benutzt.

Griffith's Zinkweiss, Zinkolith, Lithopone besteht aus einem Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat.

[1]) F. Fuchs und F. Schiff, Oesterr. Bergh. **1896**, 29; Fischer, Jahresber. **1896**, 445.

Sulfopone von Steinau (D.R.P. 74591) wird erhalten durch Fällen einer Schwefelnatriumlösung mit Zinksulfatlösung bei 44° C., Erhitzen des entstandenen Gemisches von Zinksulfid und Calciumsulfat auf 250—300°.

3. Blanc fixe. (Permanentweiss, Barytweiss, Mineralweiss.) Eine blendend schneeweisse Farbe, hergestellt durch Ausfällen von Chlorbaryumlaugen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Körperfeinheit des Blanc fixe hängt zumeist von der richtig gewählten Verdünnung der Chlorbaryumlauge und der Säure ab. Es kommt im Handel meist en pâte mit ca. 30% Wasser vor. Zeigt der Teig Risse, so ist das ein Zeichen, dass der zulässige höchste Grad der Entwässerung überschritten wurde; es muss dann neues Wasser zugeknetet werden, weil zu stark entwässertes Blanc fixe an Deckkraft und Feinheit einbüsst und sich schwierig mit Wasser mischt. Gewöhnliches Blanc fixe ist an und für sich nur als Wasserfarbe, nicht als Oelfarbe verwendbar, da es, mit Leinöl gemengt, eine klumpende Masse bildet. Wird jedoch Blanc fixe völlig entwässert, dann schnell zur hellen Rothglut in einer Muffel erhitzt, die glühende Masse in kaltem Wasser abgeschreckt und der erhaltene Schlamm gemahlen, getrocknet und gepulvert, so hat es jene unangenehme Eigenschaft verloren und kann dann als Oelfarbe verwendet werden.

Zur Prüfung der Güte des Permanentweisses bereitet man sich nach Mierzinski[1]) eine Leimlösung aus 20 g Leim in 1 l Wasser, macht einen kleinen Theil des zu prüfenden Blanc fixe mit diesem Leimwasser zu einer der Oelfarbe ähnlichen Konsistenz an und bestreicht damit Papierstreifen. Nach dem Trocknen muss dasselbe, wenn es gut ist, fest auf dem Papier haften und darf sich durch mässiges Knittern nicht abreiben lassen. Hält es diese Probe nicht aus, so ist es nicht mit der gehörigen Vorsicht bereitet (zu sauer oder grobkörnig abgeschieden oder beides zugleich). Ein gutes Permanentweiss bildet bei der Leimprobe eine schöne, weisse, gleichförmige Decke, die verhältnissmässig fest auf dem Papier haftet.

Anhang: Bronzefarben.

Ihre Fabrikation ist Specialität von Fürth und Nürnberg. Man stellt sie her aus den Abfällen der Metallschlägerei oder Schaumgoldfabrikation (der sogen. Schawine) durch feines Zerreiben und passend geleitete Erwärmung mit etwas Oel, Paraffin, Wachs, Talg, wodurch die verschiedensten schönen Anlauffarben erzielt werden. Oft werden diese

[1]) „Die Erd-, Mineral- und Lackfarben“ 1881, 375.

Farben, deren grobkörnigere Sorten Brokate heissen, nicht aus der Schawine, sondern aus besonders hierzu ausgewalztem und geschlagenem, dann durch Metallsiebe mittels Bürsten unter Zusatz von heissem Fett getriebenem Metallblech hergestellt. Bayrische Bronzefarben zeigten folgende Kupfergehalte: Kupferroth 98,92 %; Violett 98,82, Orange 95,30, Speisegelb 82,34 und Hochgelb 81,55 %. Ihre Untersuchung wird wie die einer zinkhaltigen Kupferlegirung ausgeführt.

Als Surrogate der Bronzefarben hat man Wolframbronze (wolframsaures Wolframoxyd-Natron) vorgeschlagen. Dieselbe besitzt eine prachtvoll goldgelbe Farbe; das entsprechende Kalisalz ist violett, im Sonnenlichte kupferglänzend, und das Lithionsalz zeigt die Farbe des blau angelaufenen Stahles. Diese Surrogate decken jedoch nicht so gut als die Bronzefarben, weil sie deren charakteristische, zum intensiven Reflektiren der farbigen Lichtstrahlen nöthige Spaltbarkeit in den Lamellen nicht besitzen[1]).

Ein weiteres Surrogat ist die Zinnbronze oder Musivgold (Zinnsulfid), welche durch die Bronzefarben allerdings sehr zurückgedrängt ist und jetzt noch namentlich zum Bronziren der Lampenfüsse verwendet wird. Zinnbronze ist dauerhafter, aber weit weniger schön als Bronzefarbe.

Ultramarin[2]).

Die analytische Kontrolle der Ultramarinfabrikation zerfällt in die bekannten drei Theile: Prüfung der Rohmaterialien, Beaufsichtigung des Betriebes und Untersuchung des fertigen Produktes. Es sei hier die Bemerkung nicht unterlassen, dass seit der mehr rationellen Fabrikation des Ultramarins tüchtige Analytiker zwar mit Recht von den Fabrikanten gesucht und geschätzt sind, dass aber für viele wichtige Fragen (wie Feststellung der Güte der Rohmaterialien u. s. w.) die praktische Erfahrung und Erprobung im Betriebe die eigentlich entscheidende Antwort bis heute noch geben muss.

Die Verluste in der Ultramarinfabrikation sind immer noch gross; allein durch den Brennprocess gehen ca. 40 % verloren, so dass also aus der angewandten Masse nur 60, höchstens 65 % Rohbrand erhalten

[1]) A. W. Hofmann in seinem „Reports of the Juries", London 1862, 83.

[2]) Dieser Abschnitt ist der 3. Aufl. der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden etc." in der Bearbeitung von Dr. E. Büchner entnommen.

werden, welch letzterer dann an auswaschbaren Salzen 20—25 %, ja mitunter bis zu 30 % verliert. Die Ausbeute an fertigem Blau von der Masse beträgt im Durchschnitt nach 50jährigen Erfahrungen 48—50 %.

Dass diese Verluste jedoch verringert und eine höhere Ausbeute wird erzielt werden können — sei es auf technischem, sei es auf chemischem Wege — unterliegt wohl keinem Zweifel. Für den Ultramarintechniker und Analytiker liegt hier immer noch ein weites Feld offen, wie auch die Verwerthung der entweichenden schwefligen und schwefelsauren Gase angestrebt werden muss.

I. Prüfung der Rohmaterialien.

Es kommen hier in Betracht: Thon, Kieselsäure, Schwefel, Soda, Glaubersalz, Harz und Pech.

1. Thon[1]). Derselbe bildet die Basis der Ultramarinfabrikation. Von seiner Güte und richtigen Beschaffenheit hängt sozusagen alles ab. Er wird im rohen Zustande oder fein geschlämmt (in beiden Fällen entweder kalcinirt oder nicht kalcinirt) verwendet. Meistens zieht man wohl den geschlämmten Thon vor, weil derselbe reinere Farben giebt. Auch von dem vorhergehenden Kalciniren (schwachen Brennen) des Thones hängt die Nüance der Farbe ab. Der kalcinirte Thon lässt sich durch die Soda leichter aufschliessen, zugleich aber auch wird die freie Kieselsäure bei einem vorher kalcinirten Thon leichter aktionsfähig, indem sich das spec. Gew. des Quarzes durch das Brennen verringert, da sich amorphe Kieselsäure bildet, wodurch das Volumen dieser nicht gebundenen Kieselsäure sich vergrössert, dieselbe also gleichsam aufgelockert wird und eine grössere Oberfläche für die chemische Wirkung bekommt. Bei einem zu scharfen Brennen des Thones jedoch geht dieser Vortheil der leichteren Aufschliessbarkeit durch die dann erfolgende Schwindung resp. Sinterung verloren.

Thone, welche sich beim Glühen stark rothbrennen, sind entschieden zu verwerfen, indem dieselben unklare Farben geben.

Die physikalische Prüfung des Thones erstreckt sich auf Schlämmanalysen (zur Feststellung des Gehaltes an beigemengtem Sand), Bestimmung des specifischen Gewichtes[2]) und der Feuerbeständig-

[1]) Ausführlicheres im Abschnitte „Thon" Bd. I, S. 501 ff.

[2]) Nach gütiger Privatmittheilung des Herrn Dr. Jul. Aron, Berlin (Lab. f. Thon-Ind.) „eignet sich das Schumann'sche Volumometer nicht zur Bestimmung des spec. Gew. von Thonen, da das Resultat von dem des Pyknometers abweicht, weil die Luft nicht gründlich entweicht. Ausserdem ist es schwierig, den Thon durch das lange Rohr in den Apparat zu bringen."

keit resp. Schmelzbarkeit, sowie auf die Untersuchung des Schwindevermögens.

Bei der chem. Analyse des Thones kommt es hauptsächlich auf Bestimmung der freien und der chemisch gebundenen Kieselsäure an, denn das Verhältniss beider unter sich wie auch zu der Thonerde ist für die jeweilig darzustellenden Sorten maassgebend. Für säurefeste Soda-Ultramarine wird dasselbe ein grösseres sein müssen als wie für Sulfat-Ultramarine.

Der Gang der Analyse ist nun folgender: Der betreffende Thon muss zuerst mit der grössten Sorgfalt auf das feinste zerrieben und gesiebt werden, da hiervon die Zuverlässigkeit der Analysen bedingt wird. Durch Glühen bis zu konstantem Gewicht bestimmt man den Wassergehalt. Eine andere Menge, ca. 1 g, wird mit koncentrirter Schwefelsäure etwa 20 Stunden lang im bedeckten Platintiegel erhitzt (stets bis zum Rauchen der Schwefelsäure), dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen und 2 bis 3mal durch Dekantation ausgewaschen, sodann in den Platintiegel zurückgebracht und nach Entfernung des vorhandenen Wassers abermals 12 Stunden lang mit koncentrirter Schwefelsäure wie oben behandelt. Nun wird alles vereinigt und nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt.

Auf dem Filter bleibt Gesammt-Kieselsäure; man nimmt diese mit Wasser auf, behandelt mit Kalihydrat, verdünnt und filtrirt.

Im Filtrat befindet sich die chem. gebundene Kieselsäure, während der Rückstand die freie Kieselsäure (Sand) repräsentirt.

Das Filtrat der Gesammt-Kieselsäure wird in einer Platinschale zur völligen Trockene verdampft, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen, in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Thonerde gefällt. Den Thonerdeniederschlag dampft man im Wasserbade völlig zur Trockene ein, nimmt dann mit ammoniakhaltigem Wasser auf und filtrirt. Auf diese Weise wäscht sich der Thonerdeniederschlag leicht und bequem aus. In dem Filtrat bestimmt man in bekannter Weise noch Kalk und Magnesia und die Alkalien. Doch ist letztere Bestimmung in der Regel nicht nöthig. Durch Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali bestimmt man nochmals die Gesammtkieselsäure.

2. Kieselsäure. Als solche kommt in Anwendung feinstgemahlener Quarzsand, Infusorienerde, sowie die bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde resultirende Kieselsäure. Der erstere ist immer rein[1]).

[1]) Doch meistens nicht fein genug gemahlen. Die sehr wichtige Prüfung auf Feinheit findet in der Weise statt, dass man eine abgewogene Menge mit Wasser aufschlämmt und das Ganze durch ein mit feinster Seidengaze No. 17 bespanntes Siebchen filtrirt. Ein Quarzsand, welcher hierbei mehr als höchstens ½ % Rückstand ergiebt, sollte keine Verwendung finden.

Die Infusorienerde muss gut geschlämmt sein, weil sie sonst noch zu viel lehmartige Bestandtheile enthält, und muss vor dem Gebrauch scharf getrocknet werden. Sie hat aber den grossen Nachtheil, dass sie die Mischung zu voluminös macht. Die letztgenannte Kieselsäure kann noch grössere Mengen Schwefelsäure enthalten — ein Umstand, der jedoch nicht weiter in Betracht zu ziehen ist. Hier die Analyse einer solchen Kieselsäure:

Glühverlust	7,45
Kieselsäure	79,14
Thonerde	7,92
Eisenoxyd	1,20
Schwefelsäure (H_2SO_4)	3,02.

Auch enthält diese Kieselsäure öfters grössere oder kleinere Mengen Arsen.

3. Schwefel. Man verwendet Rohschwefel oder regenerirten Schwefel (in Stangen oder Brocken). Den Rohschwefel prüft man auf erdige Verunreinigungen, indem man eine grössere Gewichtsmenge desselben verbrennt und den Rückstand wägt.

Einen Schwefel, der mehr als höchstens 2 % Rückstand hat, soll man unbedingt verwerfen. Ebenso sollte man keinen Rohschwefel verwenden, der, anstatt schön gelb, mehr graubraun gelb gefärbt ist, indem so aussehender Schwefel der Pulverung viel länger widersteht, als schön gelb gefärbter.

Der regenerirte Schwefel enthält oft ziemliche Mengen von Cyanverbindungen, welche zwar nichts zu sagen haben, aber nach E. Büchner die Ursache zu den im Rohultramarin öfters sich zeigenden kleinen Kryställchen sind[1]).

Rathsam ist es auch, den Schwefel zuweilen auf Arsen zu untersuchen. Man zieht zu dieser Untersuchung 50 g Schwefel mit Ammoniak aus, fällt mit Säure, löst das Gefällte nochmals in wenig Ammoniak und fällt wiederum mit Säure. Zeigen sich jetzt keine nennenswerthen Mengen von Schwefelarsen, so kann der Schwefel als genügend rein gelten. (Vgl. auch die Prüfung auf Arsen unter „Schwefel“ im ersten Band S. 239.)

4. Soda. Sowohl die Le Blanc-Soda als auch die Ammoniak-Soda finden Anwendung.

Ueber letztere war früher vielfach die Ansicht verbreitet, dass sich dieselbe für die Ultramarinfabrikation nicht eigne. Seitdem die Solvay'schen Fabriken jedoch eine doppelt kalcinirte und mithin schwere

[1]) Vgl. Dingl. 1879, Bd. 429, 433.

Ammoniak-Soda (spec. Gew.[1]) 1,2 bis 1,5 gegen 0,95 der gewöhnlichen leichten) liefern, findet dieselbe ausgedehnte Verwendung. Immerhin aber kommt bei der Sodaverwendung die Darstellungsweise des Ultramarins (ob in Muffel- oder Tiegelöfen) und die Mischung selbst in Betracht. Gewisse Sorten werden schöner mit Le Blanc-, andere mit Ammoniak-Soda.

Es ist gar keine Frage, dass bei der Le Blanc-Soda ein gewisser Gehalt an Aetznatron unter Umständen sehr günstig einwirkt.

Weiter spielt auch die Grädigkeit der Soda eine Hauptrolle, und hochgrädige Soda, in der Ultramarin-Mischung mit Sulfat schwächer gemacht, zeigt ein ganz anderes Verhalten als wie ursprünglich niedergrädig erhaltene Le Blanc-Soda. In letzterem Falle ist die Lagerung der Sulfat- und Soda-Moleküle gewiss eine andere und innigere, als wie im ersteren Falle.

Die Prüfung der Soda wird sich nach den bei diesem Abschnitte in Bd. I näher angegebenen Methoden vollziehen. Liegt Ammoniak-Soda vor, so hat man dieselbe auf Schwindungsvermögen oder specifisches Gewicht zu prüfen, um sich zu überzeugen, dass es schwere Soda ist.

Auf Schwindungsvermögen prüft man die Ammoniak-Soda dadurch, dass man einen geräumigen Platintiegel bis zu einer gewissen Stelle mit derselben anfüllt und zusieht, ob nach stärkerem Erhitzen des Tiegels eine irgendwie erhebliche Volumenverminderung eingetreten ist.

Das specifische Gewicht der schweren Ammoniak-Soda stellt man am einfachsten nach der bei „Soda“ im ersten Bande S. 398 angegebenen Methode oder auch (wiewohl viel langwieriger) dadurch fest, dass man ein Blechgefäss von etwa 1 l Inhalt, dessen Gewicht und Volumen ermittelt ist, bis zum Rande mit der Soda anfüllt. Wesentlich hierbei ist, dass man die Soda in einzelnen Portionen hineinbringt und mit einem breiten Porzellanpistill möglichst stark hineinpresst, ehe man weiter auffüllt. Schliesslich streicht man die über dem Rand des Gefässes befindliche Soda mit einer Glasplatte ab, wägt und findet hieraus auf bekannte Weise das spec. Gewicht.

Bei einiger Uebung unterscheidet man schwere Ammoniak-Soda von leichter schon durch das deutlich zu fühlende schwerere Gewicht, wenn man mit der betr. Probe seine Hand füllt. Unbedingt nöthig ist es auch, den Kochsalzgehalt der Soda titrimetrisch zu bestimmen. Eine Soda mit mehr als 2 % Kochsalz ist entschieden zu verwerfen.

5. Glaubersalz. Viele Ultramarinfabriken gewinnen dasselbe aus ihren Laugen wieder. Seine Untersuchung findet nach bekannten Methoden statt (Bd. I, S. 351).

[1]) Unter „spec. Gewicht“ ist hier das Gewicht der dicht geschichteten Soda verstanden (siehe bei Soda-Analyse im ersten Band).

Es ist rathsam, nur eine schön weiss aussehende, säurefreie, kalcinirte Qualität zu verwenden.

6. Harz und Pech werden ebenfalls wie der Rohschwefel durch Verbrennen einer grösseren Menge auf erdige Verunreinigungen geprüft.

Neuerdings wird als Reduktionsmittel auch die sogenannte Lesmahagow-Kohle angewandt, doch steht deren grosse Härte und dadurch bedingte schwierige Zerkleinerung störend im Wege. Rathsam ist es auch, die Reduktionsmittel mittels Bleiglätte auf ihre Reduktionsstärke zu prüfen. So reduciren z. B.

1 g Harz	19,2 g	Blei
1 g Pech	27,5 g	Blei
1 g Lesmahagow-Kohle	21,8 g	Blei.

II. Kontrole des Betriebes.

Beaufsichtigung des Brennprocesses und Verarbeitung des Rohblau. Zum vollen Verständniss des hier Gesagten ist eine kurze Orientirung auf dem technischen Gebiete der Ultramarinfabrikation nothwendig. Die Rohmaterialien werden aufs feinste gemahlen, gesiebt, in genau abgewogenen Mengen mit einander vermischt und die nochmals gemahlene Mischung wird gebrannt (Tiegel- oder Muffelbrand).

Es ist die grösste Sorgfalt auf Erzielung einer möglichst gleichmässigen und äusserst feinen Mischung, der sogenannten „Masse", zu richten, und für Erzielung eines guten gleichmässigen Rohbrandes ist es sehr angezeigt, das zur Füllung einer Muffel nöthige Quantum Masse in einer Operation zu mischen. Um sich von der Richtigkeit der Gleichmässigkeit und Feinheit der Masse zu überzeugen, nimmt man einmal von verschiedenen Stellen der Masse Proben und bestimmt deren Sodagehalt, das andere Mal untersucht man die Proben auf einem Seidensieb No. 15; es muss hierbei alles durch das Sieb gehen.

Für dergleichen Feinheitsproben kann folgende Vorrichtung als sehr praktisch empfohlen werden.

Das aus Weissblech hergestellte Gefäss besteht aus zwei Theilen *a* und *b*, zwischen beide legt man das Seidensieb, welches alsdann durch Aufsetzen von *b* auf *a* stramm gespannt wird. Der Theil *b* hat einen ca. 1 cm hohen Rand und ist eventuell noch mit einem dicht schliessenden Deckel versehen. Das Ganze steht in dem Blechteller *c*. Die zu untersuchende Substanz bringt man nun auf das Sieb, bürstet sie mit einem etwas steifen Pinsel oder mit dem Finger durch, oder man setzt den Deckel auf und siebt durch Klopfen auf den Deckel.

Das Brennen ist die wichtigste und difficilste Operation in der ganzen Fabrikation. Neben einem richtig gewählten Mischungssatze und

dem guten, gleichmässigen Einfüllen der Mischung bedingt vor Allem das Brennen die Erzielung eines tadellosen Produktes. Die richtige Leitung des Brennprocesses ist bis jetzt fast ausschliesslich Sache der Erfahrung; man ermittelt die Beendigung des Brennprocesses, indem man zu bestimmten Zeiten Proben aus dem Ofen zieht. Zweckmässig ist es aber immerhin, den Verlauf des Processes durch Gasanalysen zu verfolgen, da hieraus mit der Zeit sichere Anhaltspunkte gewonnen werden dürften. Man ermittelt den Gehalt an Sauerstoff mit dem Apparate von Bunte oder Orsat, die schweflige Säure mit dem Reich'schen Apparate. Für die Bestimmung des C O S, welches nach E. Büchner's Untersuchungen in grosser Menge bei dem Bildungsprocess des Ultramarins auftritt, fehlt eine geeignete Methode.

Auch Temperaturbestimmungen werden zweckmässig ausgeführt[1]).

Fig. 141.

Nach dem Brennen wird das erhaltene Rohblau sortirt und jede Sorte eventuell einzeln für sich weiter verarbeitet. Man befreit das Rohblau durch Auslaugen möglichst vollständig von dem Glaubersalz, worauf das Nassmahlen und Schlämmen folgt. Sehr schwer zu entfernen sind die bald grösseren, bald kleineren Mengen von Schwefelnatrium. Bei eisenhaltigem Waschwasser bildet sich dann das Schwefeleisen-Natrium, welches dem Rohblau fast noch fester anhaftet[2]).

Wichtig ist es, zeitweise im Laboratorium von den verschiedenen Sorten Rohblau Bestimmungen der auswaschbaren Salze vorzunehmen. Sehr schnell und genau geschieht dies auf folgende Weise. An einer einfachen, nicht zu grossen Wage lässt man sich an Stelle der rechten Wagschale aus dünnem Messingblech nachstehende, aus der Skizze deutlich ersichtbare Vorrichtung machen.

Von dem in einer Reibschale zerriebenen Rohblau wägt man nun in *a* 10 g ab und giebt das Blau auf das Filter eines Hirsch'schen

[1]) Vgl. Dingl. **1879**, 232, 429, ferner ebenda 221, 471 und Bd. I dieses Werkes S. 167 ff.

[2]) Unter gewissen Umständen erhält man beim Muffelbrand als unerwünschtes Nebenprodukt gelbes und rothes Ultramarin (Scheffer, Ber. 6, 1450). E. Büchner machte die Beobachtung, dass die Waschwässer von gelbem und rothem Ultramarin mit Ammoniak eine ziemlich starke Fällung und ferner mit Rhodankalium eine starke Reaktion auf Eisen geben, während beide Reaktionen mit aus demselben Ofen erhaltenem blauen Ultramarin nicht stattfinden.

Trichters[1]), welcher mit einer Saugpumpe in Verbindung gebracht ist, und wäscht alsdann mit warmem Wasser so lange aus, bis $BaCl_2$ keine Trübung mehr giebt; 500 ccm Wasser genügen in allen Fällen. Alsdann stellt man den Trichter in eine Trockenvorrichtung, bringt dann das Blau sammt Filter in *a*, legt einen gleichen Titer auf die linke Wagschale, wiegt das Minus in der an *a* anhängenden Wagschale *b* ab und multiplicirt das erhaltene Gewicht mit 10. — Für mehrere zu gleicher Zeit auszuführende Bestimmungen hat sich folgender Filtrirapparat bewährt[2]).

a ist ein oben und unten offener Glascylinder mit abgeschliffenen Rändern, der mit etwas Talg auf eine matte Glasplatte *b* gedichtet

Fig. 142.

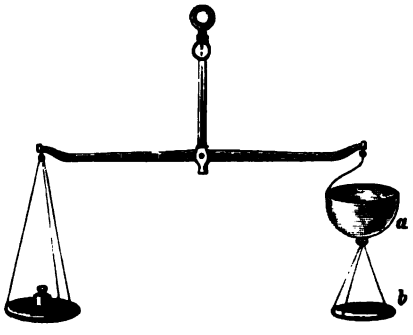
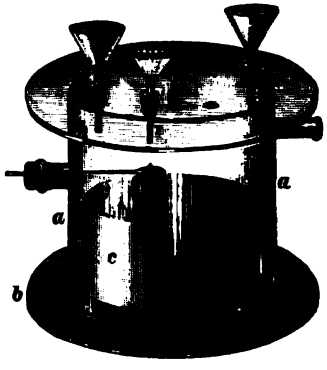


Fig. 143.



ist. Bedeckt wird der Cylinder mit einer starken Glasplatte mit 5—6 Löchern, in welchen mittels Gummistopfen Trichter eingesetzt sind. Der Cylinder hat ca. 1 cm unter dem Rand 2 Tuben; durch den einen Tubus geht der Schlauch zur Pumpe und durch den anderen mittels Gummistopfen ein Probelöffel. Durch Drehen der Trichterplatte kann man es so einrichten, dass man immer einen Trichter über den Probelöffel bekommt und so während des Filtrirens Proben nehmen kann. Zum Auffangen der Flüssigkeit steht in dem Cylinder auf einer dünnen Filzplatte ein Blechgefäss *c*. Diese Vorrichtung ist einem unten geschlossenen Glascylinder deshalb vorzuziehen, weil man ohne Gefahr für das Glasgefäss mit ganz heissen Flüssigkeiten arbeiten kann.

Es ist nun Sache des Analytikers, von Zeit zu Zeit ebensowohl Mahl- als Schlämmproben zu entnehmen, dieselben auf Nüance und auf

[1]) Noch besser bedient man sich eines Büchner'schen Trichters mit geraden Wänden. Chem. Z. 1888, 1277.

[2]) Dieser Apparat wird von der Firma Max Kähler-Martini, Berlin, geliefert.

Deckkräftigkeit zu untersuchen und hieraus die Dauer des Nassmahlens und Schlämmens zu reguliren. Es hängt nämlich die Qualität der Farben von der körperlichen Feinheit und der Gleichmässigkeit ihres Kornes ab. Durch Mahlen allein lässt sich dieser Zweck nicht vollkommen erreichen; eine gleichmässige Feinheit lässt sich nur durch einen systematischen Schlämmprocess erzielen. Diesen Schlämmprocess nimmt man am besten in 5—6 (oder mehr) hölzernen Kästen vor, in welchen die Flüssigkeit, je nach dem Dunkelgrad der Sorte, die erzielt werden soll, länger oder kürzer ruhig stehen bleibt, bevor man sie in den nächstfolgenden Kasten überlaufen lässt. Bei diesen Schlammkästen selbst muss man beachten, dass man die ersten Kästen höher und schmäler und die unteren Kästen breiter und flacher nimmt, indem die spec. schwereren und mithin dunkleren Theile eher zu Boden fallen als die leichteren helleren Theile, und für letztere bei hohen Kästen die Fallzeit mithin eine grössere sein wird als bei flachen Kästen. Es ergiebt sich hieraus, dass ein und dieselbe Flüssigkeit bei gleicher Zeitdauer der Ruhe in hohen Kästen ein viel dunkleres Schlämmprodukt ergiebt als in flachen Kästen.

Der ganze Schlämmprocess lässt sich auch, und dabei viel schneller, mittels Centrifugen herstellen.

Die im Wasser feinst zertheilten Theile werden nun mit gewissen Stoffen niedergeschlagen und auf Filterpressen gepresst. Als Niederschlagsmittel hat man solche zu unterscheiden, die das Ultramarin nur mechanisch niederreissen, und solche, welche chemische Wirkung ausüben und dasselbe koaguliren. Diese chemische Wirkung gewisser Stoffe auf das im Wasser suspendirte Ultramarin ist sehr mannigfaltiger Natur und das Studium derselben würde dem Analytiker ein interessantes Gebiet erschliessen.

Auch das Trocknen des Ultramarinschlammes erfordert eine gewisse Aufsicht, denn so lange noch freier Schwefel in dem Ultramarin enthalten ist, können mit derselben Sorte bei verschiedenen Temperaturgraden total von einander abweichende Nüancen erzielt werden.

Das Trocknen mit überhitzten Wasserdämpfen dürfte sich sehr empfehlen, indem auch hierdurch ganz überraschende Nüancirungen erzielt werden.

III. Prüfung des fertigen Ultramarins.

a) Auf Farbekraft. Man mischt 0,1 g der zu untersuchenden Sorte in einer Reibschale innig (aber ohne dabei zu stark zu drücken) mit 1 g feinst gesiebtem gebrannten Thon oder sonst einem weissen Pulver. Die Mischung streicht man mittels eines Hornspatels auf Papier

aus und vergleicht sie mit der Normalmischung oder der Aufmischung einer anderen Sorte. Hauptsache bei dieser Prüfung ist gutes helles, aber nicht blendendes Licht. Zum Erkennen geringer Unterschiede bedarf es freilich einer längeren Uebung.

Es empfiehlt sich hier, sich in demselben Verhältniss von einer sehr farbreichen Sorte ein grösseres Standmischmuster zu machen, z. B. 10 g Weiss, 1 g Blau, was man als 50 Proc. bezeichnet. Nun macht man sich eine Skala aufwärts mit je 0,5 g Weiss weniger und abwärts mit je 0,5 g Weiss mehr, und bezeichnet diese Sätze mit 51, 52, 53 Proc. etc. und 49, 48, 47 Proc.

Mit diesen Normalsätzen vergleicht man dann neue Sorten, die in dem obigen Verhältniss 0,1 Blau : 1,0 Weiss, aber immer mit demselben Weiss gemischt sind. Man kann also dann sagen, diese Sorte ist 54 Proc., die andere 40 Proc. farbekräftig.

b) Auf Feinheit. Ein farbekräftiges Ultramarin ist natürlich auch äusserst fein, das feinste aber nicht immer hoch farbekräftig. Auf Feinheit prüft man entweder, indem man eine kleine Probe auf ein mit feinster Seidengaze (No. 17) überspanntes Siebchen legt und mit dem Finger verreibt. Etwaige gröbere Partikelchen fühlt man leicht heraus. — Oder man wägt 1 g der zu untersuchenden Probe ab, schüttelt in einer Flasche mit 200 ccm Wasser um und lässt ruhig stehen. Je feiner das Blau ist, desto länger blau wird das Wasser bleiben[1]). Diese letztere Probe gilt auch für die Löslich- resp. Vertheilbarkeit des Ultramarins in Wasser. Ultramarine, die sich bei dieser Probe nicht völlig lösen, sondern zusammengeballt bleiben, können für manche technische Zwecke nicht verwendet werden. Dieses Zusammenballen solcher Ultramarinsorten rührt dann meistens von einem unrichtigen Niederschlagsmittel her, oder das flüssige Ultramarin hatte beim Eindampfen einen noch zu grossen Gehalt an Glaubersalz.

c) Prüfung auf freien Schwefel. Etwa 1 g Substanz wird in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen langsam erhitzt. Ein gutes Ultramarin darf hierbei an den kälteren Theilen des Röhrchens nur schwachen Schwefelbeschlag zeigen. Ist dieser Beschlag erheblich, so muss das Ultramarin, bei höherer Temperatur vorsichtig erhitzt, „entschwefelt" werden. — Ultramarine für Kupferdruck und dergl. dürfen, auch wenn man sie auf einer blanken Kupferplatte mit etwas Wasser

[1]) Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass ganz gleichmässig gemahlene Ultramarine, sogenannte „amorph gemahlene", nach gutem Trocknen in Wasser aufgerührt dasselbe nicht mehr blau färben und sich fest zu Boden setzen, und alsdann auch nicht mehr schlämmen. Dieser Zustand ist namentlich für Farben für Lithographie sehr maassgebend.

verreibt und eintrocknen lässt, keinen oder höchstens nur schwachen Anlauf geben.

d) Prüfung auf Alaunfestigkeit. Man bereitet sich eine Lösung von 100 g schwefelsaurer Thonerde auf 1 l Wasser und filtrirt diese.

0,1 g des zu prüfenden Ultramarins versetzt man in einem Reagensröhrchen mit 10 ccm dieser Lösung, schüttelt gut und öfters um und beobachtet nun die Zersetzung. Je länger ein Ultramarin der Zersetzung widersteht, desto besser ist es. Noch genauer wird diese Prüfung, wenn man 0,5 g auf 30 ccm nimmt, ca. 2—3 Stunden stehen lässt, filtrirt, wäscht, trocknet und alsdann durch Nebeneinanderstreichen die Proben vergleicht.

Eine andere, wohl etwas mehr umständliche, aber sehr übersichtliche Methode zur Erkennung der Alaunbeständigkeit ist folgende:

Man bereitet sich von Filtrirpapier einen dünnen Papierbrei, versetzt eine abgewogene Menge mit einem bestimmten Quantum des zu untersuchenden Ultramarins und der schwefelsauren Thonerdelösung, rührt gut um, filtrirt auf einem Messingsieb mittels der Saugpumpe und erhält so kleine Stückchen Papier, die man trocknet und alsdann vergleicht.

e) Prüfung für Kattundruck. Neben der Prüfung auf Feinheit, die hier sehr in Betracht kommt und die bereits oben angegeben wurde, kommt es bei der Verwendung zum Kattundruck darauf an, zu untersuchen, wie sich das Ultramarin zu dem Verdickungsmittel, mit dem man es mischt, verhält. Es ist dies gewöhnlich das Eiweiss. Je nach seiner Darstellungsweise begünstigt das Ultramarin schneller oder langsamer die Zersetzung des Eiweisses. Diejenige Ultramarinsorte, welche am wenigsten die faule Gährung des Eiweisses veranlasst, ist in diesem Falle die brauchbarste.

Um diese Eigenschaft zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise. In ein Reagensglas mit Fuss bringt man 2 g des zu untersuchenden Ultramarins, setzt 2 g Eiweiss und 10 ccm warmes Wasser zu, rührt tüchtig um und setzt diese Flüssigkeit ca. 24 Stunden lang einer ungefähren Temperatur von 25—30° C. aus. Diejenige Farbe, welche das Eiweiss am besten konservirt hat und am wenigsten Schwefelwasserstoff entwickelt, ist die beste.

f) Prüfung für Lackirzwecke. 1 g des zu untersuchenden Ultramarins verreibt man auf einer Glasplatte mit einigen Tropfen besten Leinölfirnisses, lässt trocknen und betrachtet dann die Proben bei durchfallendem Lichte. Man kann so mit Leichtigkeit die brauchbaren feurigen Sorten von den matten unterscheiden.

IV. Die Ultramarin-Analyse.

Die Analyse des Ultramarins im Betriebe der Ultramarinfabriken beschränkt sich auf Ermittelung des Gehaltes an freier und chemisch gebundener Kieselsäure, an Thonerde, Natron und Gesammtschwefel.

A. Vorbereitung zur Analyse des Roh-Ultramarins. Das Ultramarin wird fein gerieben (durch ein Seidensieb No. 17), dann bei 100° getrocknet (etwa 24 h.), dann 2—10 g abgewogen und zu 500 ccm gelöst, filtrirt und jedesmal 100 ccm zu einer Bestimmung genommen:

1. $Na_2S_2O_3$ durch Jodlösung mit Stärke, auf $Na_2S_2O_3$ + aq. gestellt.
2. Na_2SO_4 durch Fällung mit $BaCl_2$ in angesäuerter Lösung.
3. $NaCl$ durch Fällung mit $AgNO_3$. (Sehr selten ist Na Cl im Roh-Ultramarin.)

Etwa 10—20 g Ultramarin werden durch 2—3maliges Dekantiren einigermaassen ausgewaschen, wobei man, um ein klares Filtrat zu erhalten, etwas Alkohol hinzusetzt. Alsdann dampft man mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Natron im Wasserbade bis fast zur Trockne ein[1]). Hierauf wäscht man so lange aus, bis eine trockene Probe des Ultramarins, mit wenig Wasser angenetzt und abfiltrirt, im Filtrate keine Spur einer Trübung mit Chlorbaryum mehr giebt. Diese letztere Operation ist sehr wichtig, da sonst ein späteres Trocknen nicht ohne Aenderung der Zusammensetzung des Ultramarins zu bewerkstelligen ist. Ist das Ultramarin völlig ausgewaschen, so können Blau, Roth und Gelb ohne die geringste Aenderung bei 100—140, ja 150° getrocknet werden.

Das nach nochmaligem Feinreiben bei 130—140° getrocknete Ultramarin füllt man heiss in ein Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel.

B. Bestimmung der Kieselsäure, Thonrückstand und Gesammtschwefel. 1 g der getrockneten Substanz wiegt man in einer Porzellanschale ab, verrührt sorgfältigst[2]) mit Wasser und setzt 1 bis 2 ccm Brom hinzu.

Ist dasselbe theilweise gelöst (was an der gelben Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist), so giebt man 15—20 ccm Salpetersäure hinzu und dampft im Wasserbade zur Trockne. Alsdann nimmt man mit Wasser auf, setzt etwa 20 ccm Salzsäure hinzu und dampft abermals ein. (Dieses

---

[1]) Es geschieht dies, um den freien Schwefel zu entfernen, da durch Schwefelkohlenstoff nur etwa 40—60 % desselben ausgezogen werden.

[2]) Geschieht dieses Verrühren nicht äusserst sorgfältig, so bilden sich Klümpchen, welche nur aussen zersetzt werden, während im Innern das Ultramarin kaum angegriffen wird.

zweite Eindampfen geschieht, um die Salpetersäure, welche den Barytniederschlag vermehren würde, wegzuschaffen und um die Kieselsäure sicher unlöslich zu machen.) Man übergiesst nun mit Salzsäure, lässt längere Zeit (in der Kälte 12, in der Wärme 3 Stunden) stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und filtrirt ab. Auf dem Filter bleibt Kieselsäure und Thonrückstand (Sand). Dieselben werden wie bei der Thonanalyse von einander getrennt. Zur Bestimmung des Gesammtschwefels wird das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Sollte, was allerdings selten vorkommt, der Eisengehalt des Ultramarins ein beträchtlicher sein, so wird das Filtrat vom schwefelsauren Baryt-Niederschlage mit Zink reducirt und mit Chamäleonlösung titrirt.

C. Bestimmung der Thonerde und des Natrons. 1 g des nach No. 1 ausgewaschenen und getrockneten Ultramarins wird ebenfalls mit Wasser sorgfältigst verrührt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren wird erhitzt, bis sich die Lösung klar absetzt. Alsdann filtrirt man, wobei Schwefel, Thonrückstand und etwas Kieselsäure ungelöst bleiben. Dieser Rückstand wird nach dem Glühen gewogen. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure befeuchtet und abermals getrocknet. Alsdann übergiesst man mit Salzsäure, verdünnt nach einigem Stehen mit Wasser und filtrirt. Im Filter bleibt Kieselsäure, die zu dem bei der ersten Filtration erhaltenen Rückstand addirt den Gehalt an Gesammt-Kieselsäure und Thonrückstand ergiebt, was also eine willkommene Kontrolle der sub B. beschriebenen Bestimmung ist.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und das Ganze abermals im Wasserbade vollkommen eingetrocknet. Hierdurch erreicht man, dass sich die Thonerde leicht und vollkommen auswaschen lässt. Man nimmt nun den Rückstand mit heissem Wasser auf, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, erhitzt und filtrirt. Die auf dem Filter bleibende Thonerde wird geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Natrons wird das Filtrat mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft. Hierbei tritt nie ein Hinaufsteigen der Salze an den Wänden der Schale ein. Der Rückstand wird sehr stark geglüht und das erhaltene Na_2SO_4 als Natrium in Rechnung gebracht.

Die Ultramarin-Literatur ist eine ziemlich grosse. Die immer noch nicht festgestellte Konstitution des Ultramarins hat schon zu vielen umfangreichen Arbeiten geführt, ohne jedoch das erstrebte Ziel bereits er-